

Kombinatorische Katalyse

**Implementierung des 128-Kanal-Monolithreaktors in ein Optimierungsverfahren
auf Basis Genetischer Algorithmen**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation, eingereicht von Dipl.-Ing. Christian Breuer aus Heidelberg
Oktober 2009 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Ernst-Berl-Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie
Technische Chemie II – Arbeitskreis von
Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

Kombinatorische Katalyse

Implementierung des 128-Kanal-Monolithreaktors in ein Optimierungsverfahren
auf Basis Genetischer Algorithmen

genehmigte Dissertation, eingereicht von Dipl.-Ing. Christian Breuer aus Heidelberg

Referent: Prof. Dr. Peter Claus

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Tag der Einreichung: 18. Mai 2009

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 2009

Darmstadt — D 17

Für Nina.



Christian Breuer
Osannstraße 4
64285 Darmstadt

Darmstadt, den
21. Oktober 2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Christian Breuer
Osannstraße 4
64285 Darmstadt

Darmstadt, den
21. Oktober 2009

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

NAME	Christian Breuer
ADRESSE	Osannstraße 4, 64285 Darmstadt
E-MAIL	christian.breuer@heraeus.com
Persönliche Daten	
GEBURTSDATUM	13.03.1979
GEBURTSORT	Heidelberg
STAATSANGEHÖRIGKEIT	deutsch
Schulbildung	
08/1986 - 07/1989	Nibelungen-Grundschule, Heppenheim
08/1989 - 06/1998	Starkenburggymnasium, Heppenheim
	Abitur in den Fächern Mathematik, Chemie, Geschichte und Englisch, Latinum
Ersatzdienst	
08/1998 - 08/1999	Kreiskrankenhaus Bergstraße, Heppenheim Zivildienstleistender auf einer gastroenterologischen Station
Studium	
10/1999 - 01/2005	Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Studium, Chemie (Diplom), Abschluss mit Diplomprüfungen in den Fächern Anorganische, Organische, Physikalische und Technische Chemie
06/2004 - 01/2005	hite AG, Heidelberg Diplomarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. P. Claus, Technische Universität Darmstadt zum Thema: <i>Untersuchungen zur Entwicklung von Methoden zur parallelen Durchführung homogener katalysierter Flüssigphasenoxidationen</i> , Kundenprojekt
SEIT 03/2005	Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Claus zum Thema: <i>Implementierung des 128-Kanal-Monolithreaktors in ein Optimierungsverfahren auf Basis Genetischer Algorithmen</i> in Kooperation mit industriellen Partnern
SEIT 01/2009	W.C. Heraeus GmbH, Hanau Projektleiter Entwicklung, Chemicals Division

Darmstadt, den 21. Oktober 2009



Veröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. P. Claus in der Zeit vom 15. März 2005 bis zum 15. September 2008 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Posterbeiträge

C. Breuer, M. Lucas, F.-W. Schütze, P. Claus

Optimisation of Heterogeneous Oxidation Catalysts Based on Genetic Algorithms. EUROPACAT VIII, Catalysis – from theory to industrial practice, August 26-31, 2007, Turku/Finland, Poster P4-45.

C. Breuer, M. Lucas, F.-W. Schütze, P. Claus

Optimierung heterogener Oxidationskatalysatoren auf Basis Genetischer Algorithmen. 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März, 2007, Weimar/Germany, Poster P198.

Vorträge

C. Breuer, P. Claus

High-Throughput Technologies for Automotive Exhaust Catalysis: Catalyst Discovery and Deactivation. Summer School – High-Throughput Technologies in Catalysis and Materials Research, September 15 -17, 2008, Oberthal/Germany.

C. Breuer, M. Lucas, P. Claus

Implementierung des 128-Kanal Monolith Reaktors in eine Optimierungsprozedur auf Basis Genetischer Algorithmen. Institutskolloquium des Ernst-Berl-Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, June 26, 2007, Darmstadt/Germany.

Ch. Breuer, P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. G. Claus

Application of Monoliths as Highly Parallelized Micro Reactors for Environmental Catalysis. EuroCombiCat 2007 – European Conference on Combinatorial Catalysis Research and High-Throughput Technologies, April 22-25, 2007, Bari/Italy.

Publikationen

C. Breuer, M. Lucas, F.-W. Schütze, P. Claus

Implementation of the Multi-Channel Monolith Reactor in an Optimisation Procedure for Heterogeneous Oxidation Catalysts Based on Genetic Algorithms. *Combinatorial Chemistry & High-Throughput Screening* **2007**, 10, 59-70.

Beiträge

P. Claus

High-Throughput Catalyst Development in a University Lab. *Specialty Chemicals* **2005**, 25, 44-46.

„...high-throughput experimentation is not the replacement of ten stupid experiments by thousands of stupid experiments ... “

W. H. Weinberg

(acroamatic)



Abstract

Mit dem Einzug von Hochdurchsatztechnologien auch in der Materialforschung wurde seit Ende der 1990er Jahre gleichzeitig an der Entwicklung von komplementärer Planungs-, Optimierungs und Datenbank-Software gearbeitet, welche die ausgeführten Hochdurchsatzexperimente ergänzten beziehungsweise die erfolgreiche Ausnutzung der auf hohen Präparations- und Testraten basierenden Technologien ermöglichen soll.

Mit dem 128-Kanal-Monolithreaktor steht ein ausgereiftes, anwendungsorientiertes Hochdurchsatzsystem zur Verfügung. Unter Einsatz monolithischer Wabenkörper, die in ähnlicher Form unter anderem zur katalytischen Abgasreinigung eingesetzt werden und der Möglichkeit einer quantitativen *time-on-stream*-Auswertung mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie lässt sich ein breites Spektrum an Gasphasenreaktionen untersuchen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist es, die Möglichkeit zur Implementierung der bestehenden Hochdurchsatztechnologie in eine Optimierungsprozedur auf Basis Genetischer Algorithmen zu evaluieren und das Potential einer solchen Anwendung für eine industrierelevante Multiparameteroptimierung auszuloten.

Keywords: *monoliths, high-throughput experimentation, genetic algorithms, multi-objective optimisation, environmental catalysis*



Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	XIX
----------------------------	------------

Abbildungsverzeichnis	XXIII
------------------------------	--------------

Abkürzungsverzeichnis	XXIX
------------------------------	-------------

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufgabenstellung	3
1.3	Zur Struktur der Niederschrift	4
2	Kombinatorische Katalyse und Hochdurchsatztechnologien	5
2.1	Grundlagen von Hochdurchsatzexperimenten	5
2.1.1	Wirtschaftliche Bedeutung	5
2.1.2	Hierarchie eines F&E-Prozesses	7
2.1.3	Hochdurchsatzexperimente und Kombinatorik zur Katalysatorentwicklung	9
2.1.3.1	Definitionen	9
2.1.3.2	Ansprüche an die HT-Entwicklung von Katalysatoren	9
2.1.3.3	Parameterraum der heterogenen Katalyse	10
2.1.3.4	Ansatz und Prozessführung in der Kombinatorischen Katalysatorentwicklung . .	11
2.1.4	Paradigmen der Forschungs- und Entwicklungsfelder	12
2.2	Apparative Entwicklungsfelder	15
2.2.1	Heuristik in der Entwicklung apparativer Hochdurchsatztechnologien	15
2.2.1.1	Integration apparativer Techniken in den HT-R&D	15
2.2.1.2	Apparative Ansprüche an <i>stage I</i> -Technologien	17
2.2.1.3	Apparative Ansprüche an <i>stage II</i> -Technologien	18
2.2.2	Parallelisierte Synthese	19
2.2.2.1	Techniken der Materialentwicklung	19
2.2.2.2	HT-Syntheseverfahren	20
2.2.2.3	Synthesestrategien und -trends	21
2.2.3	Hochdurchsatzreaktoren	22
2.2.4	Hochdurchsatzanalytik	24
2.2.4.1	Spektroskopische Analysenverfahren	24
2.2.4.2	Analysenverfahren basierend auf Massenspektrometrie und Gaschromatographie	25
2.2.5	Katalysatorcharakterisierung	28

2.3	Versuchsplanung, Optimierungsstrategien und Informationsmanagement	29
2.3.1	Motivation und Zielsetzung	29
2.3.2	Versuchsplanung: Experimentelles Design (DoE)	31
2.3.3	Globale Optimierungsstrategien	32
2.3.4	Informationsverarbeitende, lernende Systeme	34
2.3.5	Deskriptoren	35
2.3.6	Datenbanktechnologien	36
2.4	Erfolge und Entwicklungsfelder	37
2.4.1	Erfolgreiche Entwicklungen	37
3	Optimierungsstrategien auf Basis Genetischer Algorithmen	39
3.1	Grundlagen Genetischer Algorithmen	39
3.1.1	Prinzip Evolutionärer Such- und Optimierungsstrategien	39
3.1.2	Variable Algorithmus-Parameter	40
3.1.3	Unterscheidung Evolutionärer Strategien	47
3.2	Genetische Algorithmen in der Katalysator- und Materialforschung	47
3.2.1	Vorteilhafte Strategieelemente	47
3.2.2	Anwendung auf Evolutionären Algorithmen basierender Verfahren	49
3.2.3	Anwendungen von Hybridalgorithmen	51
3.2.4	Einrichtung und Optimierung	53
3.2.5	Genetische Algorithmen im Vergleich mit alternativen Optimierungsstrategien . .	57
4	Einsatz monolithischer Katalysatoren und Reaktoren	59
4.1	Monolithe – Definition für die heterogene Katalyse	59
4.2	Synthese und Charakteristika von Monolithkatalysatoren	60
4.2.1	Technische Daten der Primärträger	60
4.2.2	Charakteristika der Primärstrukturierung	61
4.2.3	Sekundärträger	62
4.2.4	Charakteristika der Sekundärträger	63
4.2.5	Einbringung der Aktivmaterialien	64
4.3	Grundlagen der Auslegung monolithischer Reaktoren	65
4.3.1	Attraktivität monolithischer Reaktionssysteme	65
4.3.2	Druckverlust	66
4.3.3	Wärmetransport in der Wabenköpergeometrie	67
4.3.4	Stofftransportlimitierung	68
4.3.5	Desaktivierung von <i>washcoat</i> -Katalysatoren	70
4.4	Einsatz von Monolithreaktoren zur Abgasnachbehandlung	71

4.4.1	Ansprüche der Abgasnachbehandlung	71
4.4.2	Abgaszusammensetzungen in Abhängigkeit der Motorbetriebsweise	74
4.4.3	Entwicklung von Abgaskatalysatoren	76
4.4.4	Reaktionsnetz, Kinetik und Modellierung	78
4.4.5	Abgasnachbehandlung von Benzinmotoren	79
4.4.6	Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren	81
4.4.6.1	Problematik der Austauschbeziehung PM, NO _x	81
4.4.6.2	Katalysatorelemente zur Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren	82
4.5	Alternative und komplementäre Entwicklungsfelder für Monolithreaktoren	84
4.5.1	Einsatzbereiche und Forschungsschwerpunkte für heterogen katalysierte Gas- und Mehrphasenreaktionen	84
4.5.2	Innovative Reaktorkonzepte unter Einsatz von Monolithen	86
4.5.3	Einsatz von Monolithen in Hochdurchsatztechnologien	87
5	Entwicklung des 128-Kanal-Monolithreaktors	89
5.1	Grundidee	89
5.2	Erste Reaktorgeometrien	90
5.3	Ansprüche an eine weiterentwickelte Testplattform	90
5.4	Reaktorgeometrie und Katalysatorpräparation	91
5.4.1	Geometrie der Primär- und Sekundärträger	91
5.4.2	Verfahren der individuellen Kanalpräparation	94
5.4.3	Uniforme Formierung der Katalysatoren	96
5.4.4	Charakterisierung des <i>washcoats</i>	103
5.5	Aufbau und Funktionsprinzip der Messapparatur	104
5.6	Katalysatorverteilung	111
5.7	Validierung der eingesetzten Verfahren	114
5.7.1	Versuchsplan	114
5.7.2	Unterscheidbarkeit präparierter Systeme	117
5.7.3	Beobachtung des Desaktivierungsverhaltens	118
5.7.4	Bewertung der Hochdurchsatzplattform	120
6	Methodische und experimentelle Detailarbeiten	123
6.1	Aufbau der Optimierungsprozedur	123
6.2	Festlegung des Suchraums	124
6.2.1	Katalysatordefinition	124
6.2.2	Festgelegte Suchraumelemente: Primär- und Sekundärträger	125
6.2.3	Variable Suchraumelemente: Elemente und Gehaltsstufen	126

6.2.4	Suchraumgröße	128
6.3	Kodierung	128
6.4	Generierung der Startpopulation	130
6.4.1	Bestimmung der Populationsgröße	130
6.4.2	Integration zufälliger Elemente	132
6.5	Evaluierung der Katalysatoren	133
6.5.1	Grundlagen	133
6.5.2	Messstand: 128-Kanal-Monolithreaktor	134
6.5.3	Positioniereinrichtung	138
6.5.3.1	Probennahmesystem	138
6.5.3.2	Leitungssystem	140
6.5.3.3	Reaktoreinbau, Positionierung und Heizung	140
6.5.3.4	Temperaturprofile	142
6.5.4	Analytik	145
6.6	Messbedingungen	147
6.6.1	Reaktordimension	147
6.6.2	Testgas und Gasraumgeschwindigkeit	147
6.6.3	Standardisierte Messbedingungen	149
6.7	Steuerungssoftware	149
6.8	Steuerung der Positioniereinrichtung	149
6.9	Datenaufnahme	149
6.9.1	Kanalverteilung - <i>Intelligent Design</i>	150
6.9.2	Messung, Analyse und Auswertung	151
6.9.2.1	Messzyklen	151
6.9.2.2	Umsatzberechnung	152
6.9.2.3	Referenzkatalysator	155
6.9.2.4	Fehlervisualisierung	156
6.10	Realisierung der Optimierungsprozedur	159
6.10.1	Skriptfolge	159
6.10.2	Bewertung der Katalysatoren	159
6.10.2.1	Umsatz- und Qualitätsbewertung	159
6.10.2.2	Preisdaten	162
6.10.2.3	Ausführung der Bewertung	163
6.10.2.4	Berechnung der Fitnessfunktion und Ranking der Katalysatoren	164
6.10.3	Realisierung der Selektionsoperatoren	166
6.10.4	Anwendung Genetischer Operatoren	168
6.10.4.1	Funktionen der Genetischen Operatoren	168

6.10.4.2	Arten und Anwendung der Genetischen Operatoren	169
6.10.4.3	Implementierung von Zufallsoperationen	170
6.10.4.4	Ausgabe der Folgegeneration	171
6.11	Katalysatorpräparation	172
6.11.1	Trägervorbereitung	172
6.11.2	Erstellung der <i>precursor</i> -Lösungen	172
6.11.2.1	Auswahl der Vorläuferverbindungen	172
6.11.2.2	Abweichungen von optimalen <i>precursor</i> -Eigenschaften	173
6.11.2.3	Lösungsansätze	175
6.11.3	Präparationssequenz der <i>pseudo-iw.</i> -Präparation	175
6.11.3.1	Pipettierrobotik	175
6.11.3.2	Vorlage der <i>precursor</i> -Lösungen	177
6.11.3.3	Erstellung der Imprägnierlösungen	177
6.11.3.4	Entwicklung einer Mehrstufenpräparation	179
6.11.3.5	Generierung und Vorlage der Präparationsskripte	181
6.11.3.6	Imprägnierung der Monolithkanäle	182
6.11.3.7	Trocknung	186
6.11.4	Formierung	186
7	Verlauf des Optimierungsverfahrens	191
7.1	Fortschritt des Optimierungsverfahrens	191
7.1.1	Einordnung des ausgeführten Verfahrens	193
7.1.2	Entwicklung der Generationen	194
7.1.3	Anpassung der Optimierungs- und Bewertungsparameter	197
7.2	Bewertung des Optimierungsverfahrens	200
7.2.1	Validierung der Kodierung	200
7.2.2	Validierung des Bewertungsverfahrens	201
7.2.3	Flexibilität der Mehrkriterienoptimierung	203
7.2.4	Einrichtung des Algorithmus	205
7.2.5	Einfluss der Zufallszahlen	207
7.2.6	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	208
7.2.6.1	Vergleich doppelt präparierter Systeme	208
7.2.6.2	Reproduktion, Generation G6	209
7.3	Ergebnisdatenbank	210
7.3.1	Zusammenstellung der erhaltenen Daten	210
7.3.2	Analyse - Aktive Materialien	210
7.3.3	Analyse - Einfluss von Zweitmetallen, Signifikanz	213

7.3.4	Analyse - Trends apparativer Einflüsse, Signifikanz	216
7.4	Virtuelles Screening	217
8	Zusammenfassung	221
9	Literaturverzeichnis	223
A	Ergänzende Informationen zu angewandten Hochdurchsatztechnologien	241
A.1	Übersicht	241
A.2	Kombinatorik, Beispielrechnungen	242
A.3	HT-Syntheseverfahren	242
A.4	HT-Analytik, Spektroskopische Verfahren	245
B	Ergänzende Informationen zum Einsatz von Wabenkörpern	249
B.1	Übersicht	249
B.2	Synthese von Wabenkörpern	249
B.2.1	Keramikwabenkörper	249
B.2.2	Metallwabenkörper	250
B.3	Wabencharakteristika	250
B.4	Berechnung der Strömungszustände	251
B.5	Beschichtungsverfahren der Literatur	252
B.5.1	Allgemeine Vorgehensweise	252
B.5.2	Anwendungsbeispiel	253
B.6	Beschichtungsverfahren eines Cordierit 410-Monolithen, 72 cpsi	254
B.6.1	Aufbringung oxidischer Sekundärträger	254
B.6.2	Standardvorschrift für Zeolithe	255
C	Reaktionsnetz: Abgaskatalyse	257
D	Ergänzende Informationen zur Validierung des 128-Kanal-Monolithreaktors	259
D.1	Übersicht	259
D.2	Statistische Auswertung zu Ergebnissen der Validierungsstudie	259
D.3	Messung von <i>light-off</i> -Kurven	261
D.4	Lagerungsalterung	261
D.5	Trocknung und Formierung der Katalysatoren	263
D.5.1	Monolithtrocknung	263
D.5.2	Analyse präparationsbedingter Gradienten	264
D.6	Veränderung der Schneckenmuster-Geometrie	268

D.6.1	Entwicklung der veränderten Schneckenmuster-Geometrie	268
D.6.2	Bewertung der veränderten Schneckenmuster-Geometrie	270
D.7	Qualitätsbewertung von Messungen und Bibliotheken	270
E	Ergänzende Informationen zu methodischen Detailarbeiten	275
E.1	Übersicht	275
E.2	Wahrscheinlichkeiten in der Ermittlung der Startpopulation	276
E.2.1	Theoretisch ermittelte Katalysatormöglichkeiten	276
E.2.2	Reale Katalysatormöglichkeiten	277
E.3	Zufallszahlen – TRNG: RANDOM.ORG	278
F	Ergänzende Informationen zu experimentellen Detailarbeiten	279
F.1	Übersicht	279
F.2	Eingesetzte Vorläuferverbindungen	280
F.2.1	Suchraum: Elemente, G1	280
F.2.2	Auswahl der Metallvorläuferverbindungen	281
F.2.2.1	Elemente, G2 - G6	284
F.2.3	Lösungserstellung	286
F.2.3.1	Lösungen, G1	286
F.2.3.2	Lagerbarkeit der <i>precursor</i> -Lösungen	287
F.2.4	Preisdaten	289
F.3	Geräte	290
F.3.1	Präparationsgerät	290
F.3.1.1	Geräteliste: Präparation	290
F.3.1.2	R&I, Formierung	291
F.3.2	Messstand	292
F.3.2.1	R&I, Messstand	292
F.3.2.2	R&I, Gaschromatograph	294
F.3.2.3	Liste: Komponenten	295
F.3.2.4	Geräteliste: Positioniereinrichtung	296
F.4	Datenaufnahme, Dokumentation der Messzyklen	299
F.4.1	Positioniereinrichtung	299
F.4.1.1	Steuerungssoftware, AMTEC SampleRobot 2.0	299
F.4.1.2	Datenaufnahme, ACA Position 2.0	299
F.4.2	Massenspektrometrie	302
F.5	Messeinstellungen	303
F.5.1	Temperatureinstellung, Monolithreaktor	303

F5.2	Temperatureinstellung, Verdampfer	304
F5.3	Gaschromatographie	306
F5.4	Massenspektrometrie	307
F5.4.1	MS-Einstellungen	307
F5.4.2	Aussagekraft der MS-Daten	307
F5.5	Dokumentation, Standardbedingungen und Veränderungen	312
G	Darstellung der Softwareumgebung des realisierten Optimierungsverfahrens	313
G.1	Übersicht: Ansicht der Benutzeroberfläche und Parametereingabe	313
G.2	A - Bewertung und Zusammenstellung	314
G.3	B - Anwendung der Fitnessfunktion und Ranking der Katalysatoren	316
G.4	C - Selektion	318
G.4.1	Eingabemaske	318
G.4.2	Weitere anwendbare Selektionsoperatoren	319
G.5	D - Genetische Operatoren	320
G.6	G - Erstellung der Präparationsvorgaben	322
G.6.1	Generierung der Präparationsskripte	322
G.6.2	Ausschnitt eines Präparationsskriptes	324
G.6.3	Ausführung der Präparationsskripte	325
G.6.4	Erstellung der Bibliotheken	326
H	Ergänzende Informationen zum Verlauf des Optimierungsverfahrens	327
H.1	Übersicht	327
H.2	Suchraumvisualisierungen	328
H.3	Anpassung der Optimierungsparameter	329
H.3.1	Bewertungsstufen	329
H.3.2	Ranking	330
H.3.3	Selektion	331
H.3.4	Genetische Operatoren	332
H.4	Einfluss der Zufallszahlen	334
H.5	Komponentenanalyse	335
I	Variablenverzeichnis	337

Tabellenverzeichnis

2.1	Veröffentlichte Erfolgsbeispiele für den Einsatz von Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung	38
3.1	Begriffspaare zur Charakterisierung unterschiedlicher Selektionsverfahren beziehungsweise -strategien	44
3.2	Vor- und Nachteile von Pseudo- und realen Zufallszahlen	46
4.1	Eigenschaften von Cordierit 410 im Vergleich zu porösem Cordierit 520	61
4.2	Zusammenhänge zwischen Geometrie und physikalischen Eigenschaften von Keramik-Monolithen	62
4.3	Vergleich der Wärme- und Stofftransport-Eigenschaften von Schüttgut, Wabenkörpern und Schäumen	66
4.4	Zusammensetzung und Schadstoffgehalt von Motoremissionen	72
4.5	Abgasgrenzwerte für Diesel- und Benzin-PKW nach Euro-I bis Euro-IV	73
4.6	Abgasgrenzwerte für Diesel- und Benzin-PKW nach Euro-V bis Euro-VI	73
4.7	Schadstoffgehalte in Abgasen (exemplarisch in Abhängigkeit des Motorentyps)	74
4.8	Aktivmaterialien für Autoabgaskatalysatoren	77
5.1	Bestimmung der Metallgehalte der acht Kanäle einer Monolithspalte durch ICP-OES-Analytik	95
5.2	Mittlerer Umsatz an CO (T=145°C) über die acht Kanäle einer Spalte gleicher Zusammensetzung und dazugehörige Standardabweichung	97
5.3	Reduktion des Blindumsatzes durch Wechsel zu inertisierten, mit Quarzglas ausgekleideten Absaugleitungen	109
5.4	Prüfgaszusammensetzung der Validierungsstudie	115
6.1	Katalysatoren – Festlegung des Suchraumes	125
6.2	Daten der eingesetzten Primär- und Sekundärträgergeometrie	125
6.3	Dezimal-Kodierung	129
6.4	Vergleich realer Katalysatoren und aus der Kodierung resultierende Möglichkeiten	129
6.5	Erhalt der Parentalgeneration durch Dekodierung einer zufällig ausgegebenen Zahlenreihe	130
6.6	Analyse der Elterngeneration nach rein statistischer Auswahl und Diversifizierung	131
6.7	Eingesetzte Prüfgasgemische und Wasservorlage	135
6.8	Katalysatormengen	147
6.9	Zusammensetzung des eingesetzten Prüfgases	148
6.10	Angewandte Bewertungsstufen der Generationen G1-3 und G4-6	160
6.11	Auswertungsergebnisse zur Vorlage der Optimierungsprozedur	161
6.12	Bewertungsergebnisse der Optimierungsprozedur	161

6.13	Rankingergebnisse der Optimierungsprozedur	164
6.14	Rankingergebnisse der Optimierungsprozedur, Elite	164
6.15	Selektionspopulation	166
6.16	Zufallszahlenkolonnen zur Anwendung in Genetischen Operatoren	170
6.17	Ausgabe des Codes der Folgegeneration	171
6.18	Abschnitt der Präparationssequenz einer dreistufigen Präparationen	179
6.19	Kodierung der <i>precursor</i> -Lösungen zur Mehrstufenpräparation	180
6.20	Präparationsdauer pro Monolithkanal	184
7.1	Mess-Statistik der prozessierten Generationen	193
7.2	Publizierte Anwendungen Evolutionärer Algorithmen	193
7.3	Top-Rankingpositionen der Generationen G1 bis G5	197
7.4	Vergleich einer direkt umsatzbasierten Bewertung mit einer Bewertung auf Basis der Güteklassen	204
7.5	Steuerung über Variation der Preisbewertung	205
7.6	Steuerung über Variation der Umsatzbewertung	206
7.7	Katalysatordatenbank	211
7.8	Identifizierte Aktivmaterialien (<i>leads</i>)	211
A.1	Auswahl an Übersichtsartikeln zur Entwicklung von Kombinatorik und Hoch- durchsatztechnologien in der Materialforschung	241
B.1	Qualitativer und quantitativer Vergleich der (erzielbaren) Eigenschaften metalli- scher und keramischer Monolithe	250
D.1	Mikrowellentrocknung	264
D.2	Bewertung der Katalysatorverteilung über das doppelte Schneckenmuster (DSM)	268
D.3	Bewertung der neuen Schneckenmustergeometrie	270
F.1	Eingesetzte Vorläuferverbindungen	281
F.2	Eingesetzte Vorläuferverbindungen P202G1 – Löslichkeitsdaten	282
F.3	Eingesetzte Vorläuferverbindungen P202G1 – Schmelz-, Siede- und Zersetzungs- daten	283
F.4	Exemplarisch: <i>precursor</i> -Einwaage, Zusätze und Gehalte der Lösungen für Studie P202G1	286
F.5	Klassifizierung der Lagerungsstabilität der <i>precursor</i> -Lösungen	287
F.6	Preisklassifizierung der Suchraumelemente	289
F.7	Liste der zur Präparation eingesetzten Geräte und Apparaturen	290
F.8	R&I-Legende	293
F.9	Liste der für den Messstand eingesetzten Geräte und Apparaturen	295
F.10	Liste der für den Messstand eingesetzten Bauteile A	296
F.11	Liste der für den Messstand eingesetzten Bauteile B	297

F.12	Liste der für den Messstand eingesetzten Bauteile C	297
F.13	Liste der für den Messstand eingesetzten Bauteile D	298
F.14	Exemplarische Dokumentation der GC-Einrichtung und vorgenommener Einstellungen	306
F.15	Exemplarische Dokumentation der MS-Einrichtung und vorgenommener Einstellungen	307
F.16	Exemplarische Dokumentation der vorgenommenen Messeinstellungen	312
H.1	Einstellung der Bewertungsparameter	329
H.2	Einstellung der Rankingparameter	330
H.3	Einstellung der Bewertungsparameter	331
H.4	Einstellung der Genetischen Operatoren #1	332
H.5	Einstellung der Genetischen Operatoren #2	333



Abbildungsverzeichnis

2.1	Überblick über die Stadien eines Entwicklungsprozesses unter Einsatz von Hochdurchsatztechnologien	7
2.2	Parameterraum der heterogenen Katalyse	11
2.3	<i>High-throughput workflow</i> : Iterative Durchführung von Hochdurchsatzexperimenten	13
2.4	Studien zur Entwicklung apparativer Technologien ausgehend von einer akademischen und/oder industriellen Problemstellung	14
2.5	Traditionelle, parallele und kombinatorische Verfahren für Synthese und Screening	21
3.1	Iterative Struktur eines Optimierungsprozesses auf Basis Genetischer Algorithmen und relevante Parameter	41
3.2	Pareto-optimale Lösungen	42
3.3	Potentielle Selektionsmodi	43
3.4	Genetische Operatoren	45
3.5	Einfluss der Populationsgröße und der GA-Parameter auf Performance und Fehler eines Optimierungsverfahrens	56
4.1	Aufbau eines Monolithkatalysators	59
4.2	Vergleich der geometrischen Katalysatoroberfläche eines beschichteten Wabenkörpers mit der von Partikeln einer Katalysatorschüttung	63
4.3	Synthesewege vom extrudierten Keramik-Monolithen zum fertigen Monolithkatalysator	65
4.4	Makrokinetik in den Kanälen eines Monolithkatalysators – Temperaturabhängigkeit und Konzentrationsprofile	68
4.5	Makrokinetik in den Kanälen eines Monolithkatalysators – Konzentrationsprofile	69
4.6	Mechanismen und Effekte der Desaktivierung von Monolithkatalysatoren	70
4.7	Motoren und Herausforderungen der Abgaskatalyse	75
4.8	Schadstoffemissionen als Funktion des Sauerstoff/Kraftstoff-Verhältnisses	80
4.9	Katalysatorstechnologien zur Einhaltung gesetzlicher Vorgaben zu Dieselaabgas . .	81
5.1	<i>Scanning</i> -Massenspektrometrie	89
5.2	Verfahren zur Erstellung einer stabilen Beschichtung auf Cordierit-Wabenkörpern	92
5.3	In der Arbeitsgruppe Claus eingesetzte Monolithreaktoren aus Cordierit 410, Zelldichte 72 cpsi	93
5.4	Schema der automatisierten <i>incipient-wetness</i> -Präparation im Monolithkanal . . .	94
5.5	Schema der eingesetzten Formierapparatur	97
5.6	CO-Umsatz bei 145°C in Spalten mit gleicher Katalysatorzusammensetzung	97

5.7	Optische Bewertung: Verteilung der Aktivzentren nach Imprägnierung eines porösen Al_2O_3 /Cordierit-Systems mit einer Nickelnitrat- <i>precursor</i> -Lösung	98
5.8	<i>pseudo-inipient-wetness</i> -Präparation: Umsatz von Kohlenmonoxid bei 110°C in Abhängigkeit von Einwirkzeit und Trocknungsmethode auf verschiedene Metall-Vorläuferverbindungen und deren Kombinationen	99
5.9	Einfluss der Mikrowellentrocknung auf die Dispersität eines Pt-Katalysators	100
5.10	Aufbau und Funktion des SAD	104
5.11	Betrieb des SAD	105
5.12	Querschnitt des Monolithen mit Kennzeichnung der als Reaktoren genutzten 128 gasdichten Kanäle	107
5.13	Aufnahme axialer und radialer Temperaturprofile über den genutzten Bereich des Monolithen	108
5.14	Ausschnitt der mittels QMS erhaltenen Daten eines exemplarischen Screenings des 128-Kanal-Mikroreaktors mit Mehrkomponenten-Prüfgasgemisch	111
5.15	<i>Intelligent design</i> – Entwicklung einer optimierten Katalysatorverteilung in Form eines doppelten Schneckenmusters (DSM)	112
5.16	Messfolge der Monolithkanäle	113
5.17	Schematischer Ablaufplan und Temperaturprofil der Monolithpräparation	115
5.18	Umsatzverhalten einer Bibliothek mit 4 x 32-Individuen bei Variation des Edelmetallgehalts	116
5.19	Vergleich der ermittelten Unterscheidbarkeit mit den unter den zugehörigen Bedingungen erzielten mittleren Umsätzen und Standardabweichungen	118
5.20	Bibliothek mit 4 x 32-Individuen – CO-Umsatz und Desaktivierungsverhalten der reduzierten, unkonditionierten Katalysatoren	119
5.21	Veränderung des CO- und Propen-Umsatzes in Abhängigkeit der Zeit	119
5.22	Aktivierungs- und Desaktivierungsphänomene einer Bibliothek mono- und bimetallicher Al_2O_3 -geträgerter Katalysatoren	121
5.23	Vergleich der Messungen zweier Bibliotheken M1 und M2 nach analoger Präparation und Vorbehandlung	122
6.1	Ablaufschema des realisierten iterativen Optimierungsverfahrens	124
6.2	Dimensionen des eingesetzten Primär- und Sekundärträgers	127
6.3	Mögliche Elementkombinationen einer Katalysatorzusammensetzung	128
6.4	Theoretische Wahrscheinlichkeiten der Wahl eines Katalysatortyps im Vergleich zur statistischen Auswahl der Startpopulation	131
6.5	Startpopulation – vereinfachte Darstellung des Suchraums unter Nichtberücksichtigung der Gehaltsvariationen	132
6.6	Repräsentation der Elementkomponenten in der Startpopulation	132

6.7	Eingesetzter AMTEC Sniffle SR 50.20C mit Einblick in den schematischen Aufbau des Positioniersystems	135
6.8	Aufbau der Messapparatur	137
6.9	SAD – Zu- und Ableitungsgeometrie	138
6.10	Realisierung des Positioniersystems	139
6.11	Korrelation von Filtertemperatur und CO-Konzentration im Produktgas	140
6.12	Aufbau der Monolithhalterung	141
6.13	Temperaturprofil über zentrale Kanalreihen und -spalten eines unbeschichteten Wabenkörpers	143
6.14	Optimierte Temperaturprofile, unbeschichteter Wabenkörper, 150°C	144
6.15	Temperaturprofil eines Leermolithen bei optimierten Temperatureinstellungen, 150°C	145
6.16	Integration des AMTEC Sniffle SR 50.20C in einen Messstand mit GC- und MS-Analytik	145
6.17	Exemplarisches Chromatogramm der GC-Auswertung für das eingesetzte Prüfgas	146
6.18	Propen-Gehalt in Abhängigkeit der <i>time-on-stream</i> für einen Kanal eines mit 1 Gew.-% Pt/Al ₂ O ₃ beschichteten Monolithen	148
6.19	Geometrien eines doppelten Schneckenmusters	150
6.20	Standardauswertung einer Beispielbibliothek, $T_1 = 150^\circ\text{C}$	153
6.21	Standardauswertung einer Beispielbibliothek, $T_2 = 230^\circ\text{C}$	154
6.22	<i>Light-off</i> -Verhalten des eingesetzten Referenzkatalysators 0,4 Gew.-% Pt/Al ₂ O ₃ . .	155
6.23	Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge A	156
6.24	Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge B	157
6.25	Blindumsätze und Fehler bei Durchführung einer Standardauswertung für einen Al ₂ O ₃ -beschichteten, unbehandelten Monolithen	158
6.26	Schritte zur Berechnung der Fitnessfunktion	162
6.27	Visualisierung der angewendeten Rankingsektion	167
6.28	Anteile der eingesetzten Genetischen Operatoren	169
6.29	Einsatz der Pipettierrobotik	176
6.30	Erstellung der Imprägnierlösungen einer Monolithbibliothek.	178
6.31	Abdichtung des Monolithen zur Präparation	182
6.32	Experimenteller Ablauf der <i>pseudo-iw</i> .-Präparation	183
6.33	Einfluss der Küvettendurchmischung auf die Katalysatorqualität	184
6.34	Vorlage zur Realisierung einer Monolithbibliothek nach doppeltem Schneckenmuster	185

6.35 Mikrowellentrocknung des Monolithen	186
6.36 Verwendung der Formiereinrichtung	187
6.37 Temperaturprofil über den Monolithen im Zuge der Formierung	187
7.1 Verlauf des durchgeführten Optimierungsverfahrens	191
7.2 Verbesserung der maximal erzielten Katalysatorgüte im Verlauf des Verfahrens . .	192
7.3 CO- und HC-Umsätze der je Generation am besten bewerteten Systeme	192
7.4 Pareto-Visualisierung der über die Generationen erzielten Katalysatorgüte	195
7.5 Projektion des Suchraums und Markierung der pro Generation präparierten Systeme	196
7.6 Verteilung selektierter Elemente auf die Generationen	196
7.7 CO- und HC-Umsätze der je Generation am besten bewerteten Systeme	198
7.8 Adaption der Bewertungsstufen des CO-Umsatzes	199
7.9 Adaption der Bewertungsstufen des HC-Umsatzes	200
7.10 Generationsabhängiger Anteil mono-, bi- und trimetallischer Kombinationen auf Al_2O_3	201
7.11 Abgleich des Bewertungskriteriums RKX mit dem zugrundeliegenden Umsatzverhalten	202
7.12 Einfluss der Zufallszahlenpopulation auf die Zusammensetzung der Folgegeneration	207
7.13 Umsatzvergleich identisch präparierter Systeme über die Generationen	209
7.14 Überblick über generelle promotierende und desaktivierende Effekte der 49 Komponenten	212
7.15 Überblick über promotierende und desaktivierende Effekte der 49 Komponenten in binären Systemen	214
7.16 Einfluss eines Zweitmetalls auf variierende Gehalte eines Aktivmaterials	215
7.17 Abhängigkeit des Rankingkriteriums von der Präparationsposition eines Aktivmaterials	216
7.18 Betrachtung der Fehlerverteilung über Messungen mittels des 128-Kanal-Monolithreaktors	217
7.19 Screening einer virtuellen Antwortfläche	219
D.1 Ausschnitt von zwölf Individuen einer Bibliothek zur Oxidation von CO	262
D.2 Einfluss der Lagerung	263
D.3 Bruch eines Monolithen im Zuge der Mikrowellentrocknung	264
D.4 Monolith 025, Kanäle der Bruchstelle	265
D.5 Temperaturprofil der Formiereinrichtung im Wasserstoffstrom vergleichend über den reduzierten Monolithen 025	266

D.6	Monolith 025, Untersuchung auf Konzentrationsgradienten entlang der Kanäle der Bruchstelle	267
D.7	Potentielle Geometrien des doppelten Schneckenmusters	268
D.8	Bewertung der Schneckenmuster-Geometrie	269
D.9	Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge für eine Beispielbibliothek, T_1	271
D.10	Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge für eine Beispielbibliothek, T_1	272
D.11	Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge für eine Beispielbibliothek, T_2	273
D.12	Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge für eine Beispielbibliothek, T_2	274
E.1	Verteilung von 65 000 Zufallszahlen von 1 bis 100	278
F.1	Elemente des Suchraums A	280
F.2	Elemente des Suchraums B	285
F.3	Monolithformierung	291
F.4	Aufbau der Messapparatur	292
F.5	Gaschromatograph	294
F.6	Steuerungssoftware AMTEC SampleRobot 2.0	300
F.7	Steuerungssoftware ACA Position (Multibatch) 2.0	301
F.8	Kalibrierung des Massenspektrometers	302
F.9	Einstellung der Monolithtemperatur via Halterungs- und Kammerbeheizung der Positioniereinrichtung	303
F.10	Korrelation der Temperaturänderung bei Variation von \dot{V}_{Ar} , Monolith 020, 150°C	303
F.11	Temperaturprofile entlang eines zentralen Kanals unter Variation der Temperaturvorgabe	304
F.12	Korrelation von CO-Konzentration, H ₂ O-Konzentration und Verdampfungstemperatur	305
F.13	Detektion des Wasserstoff- und Propen-Umsatzes mittels QMS	307
F.14	Vergleich des Umsatz-Trends für CO, Propen (GC) und Wasserstoff (QMS)	308
F.15	Detektion einer CO- und NO-Umsetzung mittels QMS	309
F.16	Detektion einer O ₂ - und H ₂ O-Umsetzung mittels QMS	309
F.17	Qualitätsbewertung via Detektion von N ₂ , He und CO ₂ mittels QMS	310
F.18	Exemplarische Trends der NO-Konzentration/Umsetzung auf Basis von MS-Informationen	311
G.1	Vorgaben zur Zusammenfügung der Messergebnisse einer Generation – Klassifizierung und Bewertung, T_1	314

G.2	Vorgaben zur Zusammenfügung der Messergebnisse einer Generation – Klassifizierung und Bewertung T_2	315
G.3	Anwendung der Fitnessfunktion – Zusammenführung der Messreihen zu einem Katalysatorranking	316
G.4	Ranking/Sortierung – Erstellung eines globalen Rankings über alle verfügbaren Datensätze	317
G.5	Vorgaben zur Selektion einer Folgegeneration	318
G.6	Auswahlwahrscheinlichkeiten der anwendbaren Selektionsmodi, P202G1	319
G.7	Anwendung Genetischer Operatoren – Generierung der Folgegeneration #1	320
G.8	Anwendung Genetischer Operatoren – Generierung der Folgegeneration #2	321
G.9	Sortierung der zu präparierenden Katalysatoren	322
G.10	Erstellung der Präparationsskripte	323
G.11	Programm zur Mischung der Imprägnierlösungen	325
G.12	Programm zur Aufgabe und Entfernung der Imprägnierlösungen	326
H.1	Visualisierung der über die Generationen generierten Populationen	328
H.2	Einfluss der Zufallszahlenpopulation auf die Zusammensetzung der Folgegeneration	334
H.3	Auswahlhäufigkeiten der einzelnen Elemente über die vollständige Studie, G1-G6	335

Abkürzungsverzeichnis

A/F	<i>air-to-fuel ratio</i> (Verhältnis von Luft zu Kraftstoff)
ACA	Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof
AD	Außendurchmesser
AGR	Abgasrückführung
AMM	amorphe Mischoxide
ANN	<i>artificial neural networks</i> (Künstliche Neuronale Netze)
ANOVA	<i>analysis of variance</i>
BET	Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller
Blind	Blindkanal
CAMD	<i>computer-aided molecular design</i>
CCD	<i>charge-coupled device</i>
CFD	<i>computational fluid dynamics</i>
CMD	<i>combinatorial masked deposition</i>
cpsi	<i>cells per square inch</i>
CRT	<i>continuously regenerating trap</i>
CSTR	<i>continuously-stirred tank reactor</i> (kontinuierlich betriebener Rührkessel)
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> (chemische Gasphasenabscheidung)
DECHEMA	Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
DeNO _x	Denitrifikations-Technologie
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DOC	Dieseloxidationskatalysator
DoE	<i>design of experiment</i> (statistische Versuchsplanung)
DP	<i>deposition precipitation</i> (Auffällung)
DPF	Dieselpartikelfilter
DSM	doppeltes Schneckenmuster
EA	Evolutionäre Algorithmen
EC	elementarer Kohlenstoff
ecIRT	<i>emission corrected infrared thermography</i>
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ES	Evolutionäre Strategien

F&E	Forschung und Entwicklung
Fa.	Firma
FIC	<i>flow indicator control</i>
FID	Flammenionisationsdetektor
FS	Fuzzy-Systeme
FT	Fourier-Transformation
GA	Genetische Algorithmen
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GP	Genetische Programmierung
HC-SCR	selektive katalytische Reduktion von NO _x mit Kohlenwasserstoffen
HPLC	<i>high-performance liquid chromatography</i>
HRS	<i>holographic research studies</i>
HT	<i>high-throughput</i> (Hochdurchsatz)
HT-R&D	<i>high-throughput research and development workflows</i> (F&E-Arbeitsabläufe in der Hochdurchsatzforschung)
HTE	<i>high-throughput experimentation</i> (Hochdurchsatzexperiment/e)
HTS	<i>high-throughput screening</i> (Hochdurchsatztests und -auswahlverfahren)
HTT	<i>high-throughput technology/ies</i> (Hochdurchsatztechnologie/n)
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
iw.	<i>incipient-wetness</i>
KD	<i>knowledge-discovery</i>
KDGA	<i>knowledge discovery in genetic algorithms</i>
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Kinetik
LIFI	<i>laser-induced fluorescence imaging</i>
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MAP	<i>improved MAPping</i>
MFC	Massendurchflussregler
MLP	<i>multilayer perceptrons</i>
MPGC	Multiplexing Gaschromatographie

MS	Massenspektrometrie
MSDS	<i>material safety data sheet</i> (Sicherheitsdatenblatt)
NH ₃ -SCR	selektive katalytische Reduktion von NO _x mit Ammoniak
NP	Nachpräparation
NSR	<i>NO_x-storage-reduction-catalysts</i> (NO _x -Speicher-Reduktionskatalysatoren)
OBD	<i>on-board diagnostics</i>
ODHE	Oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen
ODP	Oxidative Dehydrierung von Propan
OLEDs	<i>organic light emitting diodes</i>
OSC	<i>oxygen storage capacity</i> (Sauerstoffspeicherkapazität)
PAK	zyklische und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCA	<i>principal component analysis</i> (Hauptkomponentenanalyse)
PFR	<i>plug-flow reactor</i> (Rohrreaktor)
PI	<i>pressure indicator</i>
PIR	<i>pressure indicator regulator</i>
PM	<i>particulate matter</i>
PP	Polypropylen
PRNG	<i>pseudo-random number generator</i> (Pseudo-Zufallszahlengenerator)
PROX	<i>preferential oxidation</i> (Selektivoxidation)
PSE	Periodensystem der Elemente
PTD	<i>photothermal deflection</i>
PTFE	Polytetrafluorethylen
QCAR	<i>quantitative composition activity relationships</i> (Zusammensetzungs-Aktivitäts-Beziehungen)
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
QSAR	<i>quantitative structure activity relationships</i> (Struktur-Aktivitäts-Beziehungen)
QSPR	<i>quantitative structure property relationships</i> (Struktur-Eigenschafts-Beziehungen)
R&I	Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild
Ref.	Referenzkatalysator
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REMPI	<i>resonance enhanced multiphoton ionization</i>

RKX	rein umsatzbasiertes Rankingkriterium
SA	<i>simulated annealing</i>
SAD	<i>sampling and dosing</i>
SCFM	<i>standard cubic feet per minute</i>
SCR	<i>selective catalytic reduction</i> (selektive katalytische Reduktion)
SS	<i>stainless steel</i>
SVM	<i>support vector machine</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TIC	<i>temperature indicator control</i>
TIR	<i>temperature indicator recording</i>
TOS	<i>time on stream</i> (Standzeit unter Reaktionsbedingungen)
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TRK	Technische Richtkonzentration
TRNG	<i>true random number generator</i> (Generator echter Zufallszahlen)
TS	Tabu-Suche
TWC	<i>three-way catalyst</i> (Drei-Wege-Katalysator)
UV/VIS	Spektroskopie des ultravioletten und sichtbaren Lichts
V	Ventil
VBA	Visual Basic for Applications
vHT	<i>very high-throughput</i>
VOC	<i>volatile organic compounds</i> (flüchtige Kohlenwasserstoffe)
Vol.-%	Volumenprozent
VVH	<i>volume per volume per hour</i> (Gasraumgeschwindigkeit)
WGSR	Wassergas-Shift-Reaktion
XRD/ μ -XRD	(serielle) Röntgen-Pulverdiffraktometrie
XRF/ μ -XRF	(ortsaufgelöste) Röntgenfluoreszenzanalyse

1 Einleitung

1.1 Motivation

Kombinatorische Katalyse und Hochdurchsatzexperimente bieten die Möglichkeit, einen gegebenen Suchraum material- und zeiteffizient zu durchsuchen und eine hohe Informationsausbeute zu erhalten. Sie versprechen:^[1]

- die schnelle Erzeugung vergleichbarer Daten
- die schnelle Erfassung der Daten großer Parameterräume
- die Generierung neuer Erkenntnisse (*knowledge discovery*)
- die Beschleunigung der Grundlagenforschung
- die Entdeckung neuer Stoffe
- eine kurze Entwicklungszeit
- eine kurze Zeitspanne bis zur Marktreife (*time-to-market*)

Jedoch birgt die Verwendung von Hochdurchsatztechnologien (finanzielle) Risiken, da durch die notwendigen hohen Anfangsinvestitionen ein vergleichsweise großer Erfolgsdruck erzeugt wird.

Der Einsatz von Hochdurchsatztechnologien geht mit der Bewältigung zweier spezifischer Problemstellungen einher:

1. In den ersten Stufen eines hochdurchsatzgestützten Entwicklungsprozesses muss die optimale Lösung der Problemstellung innerhalb eines großen Suchraums identifiziert werden.
2. Die hierbei gefundenen vorteilhaften Eigenschaften müssen ohne Einschränkungen über alle Stufen in die Zielanwendung übertragbar sein (*scale-up*).

Durch hohe Parallelisierung und dem hohen Probendurchsatz geschuldete Miniaturisierung resultiert eine große *scale-up*-Lücke zur potentiellen Zielanwendung. Kann die Performance eines im Hochdurchsatzexperiment erfolgreich getesteten, vielversprechenden Katalysators in Studien zur Übertragung in den technischen Maßstab beziehungsweise unter technischen Bedingungen nicht reproduziert werden, müssen gegebenenfalls vorangehende Testreihen komplett verworfen werden.

Mit rationaler Entwicklung, systematischem Aufbau und gewissenhafter Validierung apparativer Hochdurchsatzplattformen kann dieser Problematik begegnet werden. Als eine sinnvolle Strategie zur Vermeidung von *scale-up*-Problemen gilt die Verwendung von Testsystemen, die sich trotz hoher Parallelisierung sehr nahe an technisch eingesetzten Systemen orientieren. Eine geeignete Hochdurchsatztechnologie muss demnach neben einer der technischen Durchführung

analogen Präparation eine dem Anwendungsbereich entsprechende Testgeometrie und ein dem Zielverhalten der Proben angepasstes (konventionelles) Analysenverfahren bieten.^[2]

In diesem Sinne wurde in den 1990er Jahren am Lehrstuhl für Technische Chemie der Technischen Universität Chemnitz, sowie am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA) bereits zu Beginn der Entwicklung innovativer Hochdurchsatztechnologien ein Forschungsschwerpunkt auf parallelisierte Mikroreaktionssysteme gelegt, die einen hohen Grad an Miniaturisierung erlauben, gleichwohl sie in ihrem Funktionsprinzip auf herkömmlichen Laborreaktoren aufbauen.^[3–5] Ein Fokus wurde hierbei auf keramische Monolithe gelegt.^[5] Sie stellen Reaktoren dar, die bereits in der technischen Anwendung eine Struktur miniaturisierter Reaktionskanäle nutzen und deren modularer Aufbau somit eine vergleichsweise einfache Aufskalierung verspricht.^[6] Durch den Austausch des konventionellen porösen Wandmaterials gegen eine gasdichte Keramik können die einzelnen Kanäle differenziert beziehungsweise als einzelne Rohrreaktoren (PFR, *plug-flow*-Reaktor) betrachtet werden. Gelingt es, die einzelnen Kanäle mit unterschiedlichen katalytisch aktiven Spezies zu beladen, bieten solche monolithischen Wabenkörper einerseits eine hochparallelisierte Mikroreaktionstechnik, die andererseits einen direkten Bezug zur technischen Anwendungen – beispielsweise im Bereich der Abgasreinigung – besitzt.

In der Arbeitsgruppe Claus steht mit dem 128-Kanal Monolithreaktor eine auf Basis dieser Entwicklungen optimierte Hochdurchsatzplattform zur Verfügung, die es über ein ausgearbeitetes Probennahmesystem erlaubt, unter uniformen Reaktionsbedingungen katalysatorbeschichtete Kanäle sequentiell und unabhängig zu untersuchen. Vorangehende Validierungsstudien belegen, wie diese Hochdurchsatztechnologie gezielt für anwendungsrelevante Fragestellungen eingesetzt werden kann.^[2]

Für die effektive Ausnutzung apparativer Hochdurchsatztechnologien ist eine Kombination experimenteller und rechnergestützter Verfahren erforderlich. Mittels stochastischer Verfahren etwa können fehlende Kenntnisse in Bezug auf die Antwortfläche durch die Integration von Zufallsexperimenten kompensiert werden. Dies eröffnet einen Mittelweg zwischen der rein empirischen Entwicklung neuer Materialien (*trial-and-error*) und dem zeitaufwendigen rationalen Entwicklungsansatz, der die Gewinnung von Erkenntnissen über funktionale Zusammenhänge voraussetzt.

Eine der vielversprechendsten Optimierungsstrategien dieser Art sind Genetische Algorithmen. Ihre Anwendung auf Problemstellungen der heterogenen Katalyse wurde erstmals von *Bearns et al.*^[7] durchgeführt und in Folge von verschiedenen Gruppen^[8–12] weiterführend untersucht. Genetische Algorithmen zählen zur Klasse der nicht-deterministischen Verfahren, welche den

natürlichen Evolutionsprozess unter Verwendung der Natur entlehnter Selektionsverfahren und Genetischer Operatoren (Reproduktion, Mutation, Kreuzung) imitieren.

Dazu werden die Individuen einer (Katalysator-) Population entsprechend einer vorgegebenen Ziel- oder *fitness*-Funktion (Umsatz, Selektivität, etc.) bewertet. Iterativ werden hieraus je die Systeme einer Generation ausgewählt, deren Verhalten verspricht, aus ihrer genetischen Information (ihrer formalen Zusammensetzung, Phasenzusammensetzung, etc.) neue Individuen mit einem optimierten Verhalten erzeugen zu können. Die Übertragung des darwinistischen Ansatzes in ein automatisiertes Optimierungsverfahren verbindet effektiv das Abrastern selbst großer Suchräume mit der Ausnutzung der hierbei gewonnenen Informationen.

1.2 Aufgabenstellung

In Bezug auf Problemstellungen der heterogenen Katalyse wird trotz umfangreicher Betrachtung, erfolgreicher Validierung und der Verfügbarkeit hierfür entwickelter Software^[13, 14] nur vergleichsweise selten über die tatsächliche Anwendung Evolutionärer Algorithmen berichtet.

Werden experimentell erhaltene Ergebnisse in das Optimierungsverfahren überführt, gilt es, die auszuführenden Algorithmen sowohl der konkreten Problemstellung als auch der apparativ generierten Datenstruktur anzupassen und sie tolerant gegenüber zu erwartenden apparativen Fehlern auszulegen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist somit die effektive Integration der vorhandenen Hochdurchsatzplattform in ein Optimierungsverfahren auf Basis Genetischer Algorithmen.

Unter Rahmenbedingungen industrieller Kooperationspartner sollte die zugrundeliegende Hochdurchsatztechnologie des 128-Kanal-Monolithreaktors zur Präparation und Testung von Katalysatoren eingesetzt werden. Entsprechend der anwendungsnahen Ausrichtung der Hochdurchsatztechnologie sollte, vergleichbar den Ansprüchen an einen Diesel-Oxidationskatalysator, die Totaloxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen aus einem mageren Abgasgemisch als Testreaktion dienen.

Generell umfassen wissenschaftliche und industrielle Fragestellungen selten die Optimierung nur eines Parameters. In der Katalyse etwa sind häufig hohe Umsätze bei gleichzeitig hoher Selektivität oder vermindertem Energiebedarf von Interesse. Während im Vorfeld der vorliegenden Arbeit Evolutionäre Algorithmen zur Optimierung von Katalysatoren nahezu ausschließlich auf die Optimierung einzelner Parameter ausgerichtet wurden, war hier in Verbindung mit dem anwendungsrelevanten Einsatzgebiet eine Mehrkriterienoptimierung von Interesse. Sie erlaubt, neben den Ansprüchen an das Katalysatorverhalten, auch ökonomische Aspekte mit einzubeziehen. So sollte die vorgegebene Zielfunktion Ansprüche an die Umsetzung der beiden Kom-

ponenten Kohlenmonoxid und eines Modell-Kohlenwasserstoffs sowie an die Kosten des hierzu eingesetzten Katalysatormaterials stellen.

Die Verwendung Genetischer Algorithmen erfordert keine komplexen mathematischen Operationen. Für die angepassten Optimierungsroutinen galt es daher, nicht auf spezialisierte Software zurückzugreifen, sondern mit konventioneller, breit verfügbarer Software wie MS-Excel™ eine flexible Optimierungsprozedur zu erstellen, die sich verändernden Vorgaben angepasst werden kann.

Setzt die grundlagenorientierte Forschung rational bei der Untersuchung struktureller Deskriptoren wie Oxidationsstufen, Oberflächenpolaritäten, Porosität und Phasenzusammensetzungen an, ist die diskrete Variation der chemischen Zusammensetzung eine Stärke der Hochdurchsatzforschung.^[1] Vorgabe der Validierung war entsprechend, innerhalb eines vergleichsweise großen Suchraums aus der Variation chemischer Elemente sowie deren diskreter Gehalte, eine optimale Katalysatorzusammensetzung für die Testreaktion zu identifizieren. Im Zuge dessen galt es, anhand des Verfahrensverlaufs die Eignung des 128-Kanal-Monolithreaktors für eine integrierte Hochdurchsatzentwicklung zu bewerten.

1.3 Zur Struktur der Niederschrift

Die vorliegende Niederschrift führt zunächst die grundlegenden Konzepte industrieller und akademischer Hochdurchsatzforschung ein und zeigt ihre wirtschaftliche Bedeutung auf. Ein Schwerpunkt wird hierbei auf experimentelle Hochdurchsatztechniken – vor dem Hintergrund der im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandten Technologien – und ihre komplementären virtuellen Strategien gelegt (Kapitel 2). Ein eigener Abschnitt (Kapitel 3) ist vertiefend dem Konzept Evolutionärer Algorithmen gewidmet.

Übergehend zur apparativ eingesetzten Hochdurchsatzplattform des 128-Kanal-Monolithreaktors befasst sich Kapitel 4 mit reaktionstechnischen Aspekten von Monolithreaktoren und ihren Anwendungsformen. In Bezug auf die untersuchte Testreaktion wird hierin zudem vertiefend auf die Grundlagen katalytischer Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren eingegangen.

Die Entwicklung des 128-Kanal-Monolithreaktors selbst wird detailliert in Kapitel 5 beschrieben, um zusammenfassend den Entwicklungsprozess sowie den Stand der Technik vor Beginn der durchgeführten Arbeiten zu dokumentieren und das zugrundeliegende Konzept zu erläutern. Das hierauf aufbauende methodische und experimentelle Vorgehen (Kapitel 6) und der Verlauf des resultierenden Verfahrens (Kapitel 7) bilden den Abschluss der Niederschrift.

2 Kombinatorische Katalyse und Hochdurchsatztechnologien

Stand der Wissenschaft und Technik in
apparativen und komplementären
softwarebasierten
Hochdurchsatztechnologien.

2.1 Grundlagen von Hochdurchsatzexperimenten

2.1.1 Wirtschaftliche Bedeutung

In vielen Bereichen der chemischen Industrie ist nachhaltiger wirtschaftlicher Erfolg mit der kontinuierlichen Weiterentwicklung neuartiger und verbesserter funktioneller Materialien (Hochleistungswerkstoffe, maßgeschneiderte Formulierungen, aktivere und selektivere Katalysatoren) verbunden. Da in vielen Fällen nur wenig über den Zusammenhang zwischen Funktion, Mikro- und Nanostruktur und chemischer Zusammensetzung der Produkte bekannt ist, stellt die Entwicklung innovativer oder verbesserter funktioneller Materialien meist einen in hohem Maße empirischen und demzufolge zeitaufwendigen und kostenintensiven Prozess dar.^[1]

Im heutigen, globalisierten Umfeld erfordert der Erhalt industrieller Wettbewerbsvorteile demgegenüber eine zunehmend schnellere Markteinführung (*time-to-market*). Die somit heute an Forschung und Entwicklung gestellten Ansprüche nach hohen Erfolgsraten bei verkürzten Vorlauf- beziehungsweise Entwicklungszeiten und dem gleichzeitigen Interesse an sinkenden Produktions- und Entwicklungskosten ist mit dem konventionellen, oft auf Versuch und Irrtum beruhenden Forschungsprozess und den üblichen *one-at-a-time*-Methoden nicht vereinbar.

Dies ist ein Dualismus, der sich zuvor bereits in der pharmazeutischen Wirkstoffforschung bemerkbar machte und hier früh die Erforschung und Erprobung neuer Konzepte zur effizienteren Produktentwicklung erzwang. Bereits Mitte der 1980er Jahre etablierten sich aus diesem ökonomischem Druck heraus neue Methoden, die durch konzertiertes, paralleles und schnell aufeinander folgendes Experimentieren eine Beschleunigung der Entwicklung und Evaluierung neuer Arzneimittel um 100% bis 1000% erzielten.^[15] Die hier zugrunde gelegte Synthesestrategie weicht von der klassischen Synthesechemie ab. Anstelle der Suche nach einem, auf ein einzelnes Zielmolekül hin ausgerichteten Syntheseweg tritt die zeitgleiche Durchführung von bis zu Hunderten unterschiedlicher Synthesen unter Permutation chemischer oder physikalischer Variablen. Unterschiedliche Gruppen funktionaler Grundbausteine (*building blocks*) werden so

systematisch zu einer umfangreichen (Stoff-) Bibliothek zusammengefügt.^[16] Diese Verbindung hoher apparativer Durchsätze mit kombinatorischen Methoden stellt insbesondere dann eine leistungsstarke Methode dar, wenn die Eigenschaften eines Produktes durch Veränderungen innerhalb eines großen, multidimensionalen Parameterraums kontrolliert werden.^[17]

Die als Hochdurchsatzexperiment (*high-throughput experimentation*) bezeichnete Vorgehensweise zählt heute in der Pharmaforschung zu einem der Standardverfahren bei der Suche nach neuen Wirkstoffen und wurde in den Jahren nach ihrer Einführung auch zunehmend für andere Bereiche chemischer und materialwissenschaftlicher Forschung attraktiv. Arbeiten von *Schulz et al.*^[18] zur systematischen Übertragung der bei der Entwicklung von Pharmazeutika erfolgreichen Herangehensweise auf Problemstellungen der anorganischen Festkörperchemie begründete die kombinatorische Materialforschung als eigenständiges Forschungsfeld. Der von *Schultz et al.* beschriebenen Anwendung auf eine Materialbibliothek von Hochtemperatur-Supraleitern folgten in kurzem Abstand weitere Publikationen zu Hochdurchsatzstrategien für die Bereiche der Polymer- und Katalysatorentwicklung.^[17] Mit Gründung der Firma Symyx Technologies, Santa Clara im Jahre 1994 und der Zusammenführung des existierenden Know-Hows wurde innerhalb eines hierarchischen Ansatzes an integrierten F&E-Arbeitsabläufen (*high-throughput workflows*) für homogene und heterogene Katalysatorbibliotheken gearbeitet.^[19]

Schnelle, automatisierte Materialsynthesen in Verbindung mit einer raschen Charakterisierung der Materialeigenschaften versprechen neben kürzeren Entwicklungszeiten höhere Erfolgswahrscheinlichkeiten und verbesserte Reproduzierbarkeiten.^[15] Existierende Standards und technische Lösungen aus der Pharmaforschung konnten jedoch nur sehr bedingt für die Materialforschung übernommen werden. Während sich die Entdeckung und Entwicklung von Wirkstoffen und Medikamenten auf molekulare Strukturen und deren Veränderung konzentriert, stehen bei Festkörperchemie und Materialwissenschaft die Zusammensetzung, Verarbeitungsparameter und die große Bandbreite der Charakterisierungsmethoden im Vordergrund. Ein Einsatz flexibler, modularer Systeme sowohl im Bereich experimenteller Technologieplattformen als auch in Bezug auf erforderliche Softwarelösungen zur Planung, Steuerung, Visualisierung und Datenspeicherung von Hochdurchsatzexperimenten ist aufgrund der vielfältigen Einsatzgebiete und Zielsetzungen und der damit verbundenen komplexen Systemintegration aktuell nur für Einzelfälle und wenig kompatibel realisiert worden. Unterschiedlichste Materialzusammensetzungen, aufwendige Synthesemethoden und individuelle Testanforderungen benötigen – etwa im Bereich der Katalyse – die Entwicklung zum Teil hochspezialisierter Einzellösungen, die die spezifischen Anforderungen an Herstellung und Charakterisierung der funktionellen Materialien erfüllen. Die Evaluierung neuer Aufgabenfelder und die Erschließung neuer Suchräume sind somit in diesem Bereich mit vergleichsweise hohen Anfangsinvestitionen verbunden.^[1]

Dennoch bietet die Erzeugung einer großen Vielfalt neuer Materialien durch gezielte Variation von chemischer Zusammensetzung und Prozessführung sowohl akademisch als auch wirtschaftlich die Erschließung bisher unbeachteter Parameterräume und Materialien mit unerwarteten Eigenschaften, die zu einem Gewinn an Wissen und Möglichkeiten zur Patentierung führen. Durch die schnelle und breitere Gewinnung von Daten und Information ist es außerdem möglich, die oft risikoreichen Forschungs- und Entwicklungsprojekte früher und objektiver zu beurteilen und damit Kosten deutlich zu reduzieren.^[20] In kurzer Zeit haben sich Hochdurchsatztechnologien dementsprechend in der Materialforschung konsolidiert und Einzug in die industrielle Praxis gehalten. Durch fortlaufende Weiterentwicklung resultiert eine stetig wachsende Zahl von Anwendungen. Die breite Nutzung der angesprochenen Vorteile im internationalen Wettbewerb hat bei vielen Firmen (DOW, Dupont, BASF, Bayer, Degussa, Henkel, Exxon Mobile, GE, UOP, BP, ...) zum Aufbau eigener interner Hochdurchsatzaktivitäten geführt.^[1]

Entsprechend eines DECHEMA-Positionspapiers aus dem Jahr 2006 wurde der Weltmarkt für Hochdurchsatztechnologien und die Nachfrage nach entsprechenden Dienstleistungen auf ca. 1 Mrd. € pro Jahr geschätzt und eine jährliche Wachstumsrate von 7% prognostiziert. Circa 30% des Umsatzes werden hierbei durch Firmen wie Symyx Technologies, Santa Clara, die hte AG, Heidelberg oder Avantium Technologies, Amsterdam erwirtschaftet, die sich auf die Bereitstellung von Hochdurchsatztechnologien und Dienstleistungen auf diesem Gebiet spezialisiert haben.^[20]

2.1.2 Hierarchie eines F&E-Prozesses

Abbildung 2.1 zeigt modellhaft die Stationen, die bei einem F&E-Prozess auf Basis von Hochdurchsatztechnologien (*high-throughput workflow*) von der Zielsetzung bis zur Kommerzialisierung

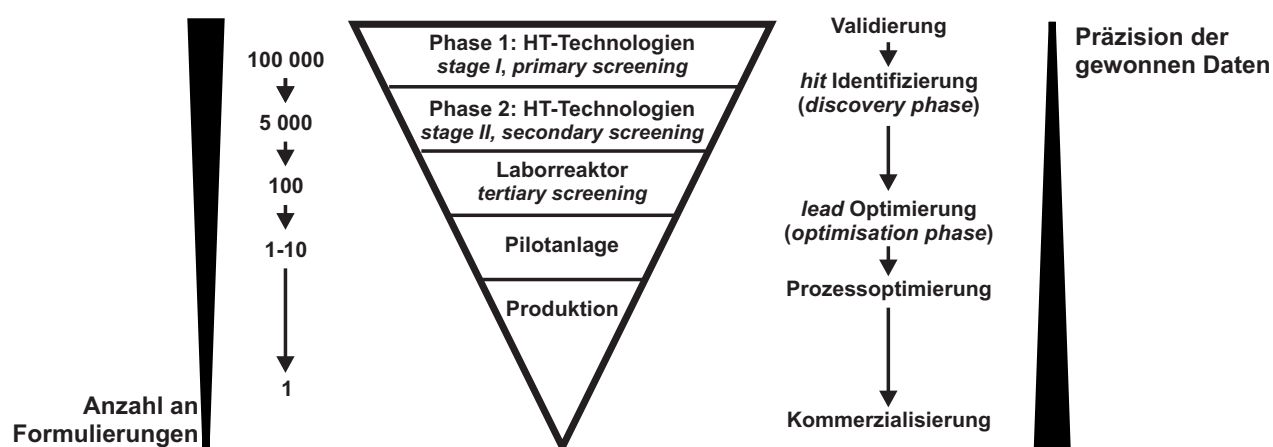


Abbildung 2.1: Überblick über die Stadien eines Entwicklungsprozesses unter Einsatz von Hochdurchsatztechnologien (adaptiert von Jandeleit et al.^[17]).

sierung eines Produktes oder einer darauf beruhenden Technologie zurücklegt werden¹ und eine heuristische Maximalanzahl an Individuen, die pro Entwicklungsschritt bearbeitet werden können. Erfolgreiche Hochdurchsatztechnologien erfordern die exakte Abstimmung von Parallelisierung, Miniaturisierung und Automatisierung der Synthese- und Analysenmethoden. Nur so können die geforderten hohen Präparations- und Testdurchsätze unter ökonomischen Gesichtspunkten wie vermindertem Zeit-, Material-, Platz- und Personalbedarf realisiert werden. Daran ist der Anspruch einer guten Reproduzier- und Vergleichbarkeit der Arbeitsschritte unter uniformen Bedingungen geknüpft.

Generell wird in der Durchführung von Hochdurchsatzexperimenten zwischen zwei Stufen an erreichbarem Durchsatz und Komplexität unterschieden: Die zugrundeliegenden Technologien werden entsprechend ihrer Integration in den Entwicklungsprozess gemäß Abbildung 2.1 mit *stage I* und *stage II*, die zugehörigen Prozesse als *primary* und *secondary screening* bezeichnet. Diese sind den konventionellen Entwicklungsstufen im Labormaßstab (hier nun: *tertiary screening*) und der Prozessoptimierung in *Mini-* oder *Pilotplant* vorgeschaltet.

Ein *primary screening* ist dabei zunächst auf die Identifizierung neuer vielversprechender Materialien ausgelegt (*discovery phase*). Innovative Entdeckungen, so genannte *hits*, werden in die nachfolgende Untersuchungsstufe übernommen. Abschnitte des Parameterraums, in denen keine vielversprechenden Systeme gefunden wurden, werden für folgende Untersuchungen verworfen. Das *secondary screening* dient zunächst zur Bestätigung der vorangehend erzielten *hits* und schließlich zur genaueren Analyse der in Hinblick auf die Zielsetzung relevanten Eigenschaften. Im Rahmen des Entwicklungsprozesses wird versucht, durch systematische Variation der Zusammensetzung und/oder der Modifikation von Synthese- oder Reaktionsbedingungen, im Umfeld der zuvor identifizierten Leitstrukturen eine Optimierung zu erreichen (*optimisation phase*). Die aus einem *secondary screening* hervorgehenden, als *leads* bezeichneten Strukturen stellen vielversprechende Kandidaten zur Weiterentwicklung im Rahmen des *tertiary screenings* dar. In der Katalysatorentwicklung bedeutet dies Arbeiten im herkömmlichen Labormaßstab, die erstmals eine vollständige Produktanalytik und die Betrachtung der kompletten Massenbilanz erlauben.

Die generell in Abbildung 2.1 vorgenommenen Abstufungen dienen ausschließlich zur Orientierung und Klassifizierung von apparativem Durchsatz, der Analysentiefe und technischen Komplexität. Die Grenzen zwischen den einzelnen Stufen sind fließend. Ein experimenteller Forschungsprozess kann im Rahmen dieses grundlegenden Ablaufplans frei und der individuellen Zielsetzung angepasst geplant und verwaltet werden.

¹ Identische Prozessabschnitte eines F&E-Prozesses sind zum Teil mit mehreren Begriffen mit geringfügig unterschiedlichem Fokus belegt. Diese werden in der Literatur nebeneinander angewendet.

2.1.3 Hochdurchsatzexperimente und Kombinatorik zur Katalysatorentwicklung

2.1.3.1 Definitionen

In Übertragung der durch die pharmazeutische Forschung geprägten IUPAC-Definition^[21] der kombinatorischen Chemie wird die kombinatorische Materialforschung in der Literatur als Teilspekt der Hochdurchsatztechnologien eingeordnet.^[22] Eine eindeutige Begriffstrennung wurde im Rahmen eines Übersichtsartikels von Maier *et al.* wie folgt vorgenommen:^[1]

Der Begriff „Kombinatorik“ beziehungsweise „kombinatorisch“ bezieht sich auf Experimente, die Gruppen oder Elemente aus unterschiedlichen Materialien oder Komponenten einer Rezeptur miteinander kombinieren, wie z.B. Lösungsmittel, Additive oder andere Rezepturbestandteile. „Kombinatorik“ beziehungsweise „kombinatorisch“ bezieht sich also auf eine Änderung in der Parameterauswahl und nicht auf die Änderung in der Wertigkeit der einzelnen Parameter. Die systematische Variation der gegebenen Zusammensetzungen, Temperatur, Druck oder weiterer einzelner Parameter zur Erforschung der Wertebereiche wiederum anderer Parameter ist kein „kombinatorisches“, sondern ein „Hochdurchsatz“-Experiment.

Der Begriff „Hochdurchsatz“ dient dabei als Überbegriff für Entwicklungsprozesse, die sowohl auf rein numerischen Parametervariationen als auch auf kombinatorischen Strategien beruhen.²

2.1.3.2 Ansprüche an die HT-Entwicklung von Katalysatoren

Ein *high-throughput workflow* ist für F&E-Prozesse sowohl der Material- als auch der Wirkstoffforschung identisch. Unterschiede ergeben sich jeweils in den apparativen Schwerpunkten der Synthese und Charakterisierung, wobei es – übertragen auf hochparallelisierte, automatisierte Prozesse – die intrinsischen Probleme eines jeden Forschungsgebietes zu lösen gilt.

Homogene Katalyse und Wirkstoffforschung bedienen sich der Methoden der organischen Synthesechemie, um definierte Moleküle, Komplexe oder Liganden zu erhalten. Herausforderungen liegen beispielsweise in der Parallelisierung und Automatisierung regio- und stereoselektiver Verfahren mit hoher Ausbeute. Andernfalls können hohe Konzentrationen unerwünschter Nebenprodukte die Resultate des nachfolgenden Screenings verfälschen. Im Fokus der Material-

² Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind die verwendeten Begriffe gemäß dieser Definition zu verstehen. Weiterhin werden in Analogie zur Literatur^[1, 19] die folgenden Akronyme gemäß ihrer aufgeführten Bedeutung verwendet: HT (*high-throughput*, Hochdurchsatz), HT-R&D (*high-throughput research and development workflows*, F&E-Arbeitsabläufe in der Hochdurchsatzforschung), HTT (*high-throughput technology/ies*, Hochdurchsatztechnologie/n), HTE (*high-throughput experimentation*, Hochdurchsatzexperiment/e), HTS (*high-throughput screening*, Hochdurchsatztests, und -auswahlverfahren).

forschung steht hingegen seltener die Synthese definierter Verbindungen. Da funktionale Feststoffmaterialien meist komplexe Multikomponentensysteme mit größtenteils unklaren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen darstellen, umfasst die Zielsetzung einzig die Eigenschaften beziehungsweise das Verhalten des Materials. Hierbei sind der Syntheseweg und die erzielte Struktur oder Zusammensetzung zunächst zweitrangig, sofern ihr Herstellungsprozess reproduzierbar ist.

2.1.3.3 Parameterraum der heterogenen Katalyse

Im Bereich der Materialforschung stellt die heterogene Katalyse eines der herausforderndsten Gebiete der Hochdurchsatzforschung dar. Über die Komplexität der Zusammensetzung hinaus (meist anorganische Materialien ternärer oder höherer Ordnung) handelt es sich bei heterogenen Katalysatoren um ausgedehnte Festkörper mit vielfältigen Diskontinuitäten in Struktur und Zusammensetzung.^[23] Im Vergleich zu anderen Disziplinen der Materialforschung werden die synthetisierten Materialien nicht nur auf ihre Festkörpereigenschaften hin untersucht. Ein Screening der katalytischen Performance erfordert den Einsatz in komplexen dynamischen Prozessen mit weiteren Einflüssen externer Parameter, wobei zusätzliche individuelle Testsysteme konstruiert werden müssen. Die hohe Sensibilität auf Prozess- und Herstellungsbedingungen (physikalische, chemische oder mechanische Einflüsse, Prozesshilfsmittel) und die hieraus in Bezug auf Vergleichbarkeit resultierenden Ansprüche an die apparativen Technologien wurden vorangehend bereits erwähnt.

Abbildung 2.2 gibt einige ausgewählte Parameter wieder, die die Eigenschaften eines Katalysators beeinflussen können. Eine gezielte, systematische Variation einzelner Festkörpereigenschaften ist mit den zur Verfügung stehenden präparativen Methoden nur selten erreichbar. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen resultiert die Wechselwirkung des Katalysators mit dem Reaktanden aus dem Synergismus der einzelnen Komponenten.^[24] Die Prozesse der Reaktion indes können selbst wiederum zur Veränderung der Materialeigenschaften beitragen. Rekonstruktion oder Desaktivierung des Katalysators führen zur vorübergehenden oder permanenten Veränderung des zu untersuchenden Systems.

Abbildung 2.2 belegt, weshalb trotz aller in den letzten Jahrzehnten erzielten Fortschritte beim Verständnis zur Wirkungsweise heterogener Katalysatoren^[25] die Forschung noch immer stark empirisch geprägt ist: Im Rahmen eines rationalen Ansatzes erlauben die auf allen Feldern zur Verfügung stehenden Kenntnisse der chemischen Prinzipien, Experimente zu planen, Ziele systematisch zu erarbeiten und mit aufwendiger Analytik einzelne Katalysatorsysteme detailliert zu charakterisieren. Dies kann jedoch nur mit einem limitierten Datensatz geschehen, der auf nur wenige Variationsmöglichkeiten beschränkt ist. Im Rahmen von Forschungs- und Entwicklungs-

prozessen ist dies akzeptabel, wenn Optimierungsprozesse an bekannten Systemen durchzuführen sind, denen eine einfach strukturierte Antwortfläche zugrundeliegt. Für Untersuchungen innerhalb eines multidimensionalen, komplexen, unbekannten und auch größtenteils unvorhersagbaren Parameterraums ist dies zur Entdeckung innovativer Materialien jedoch nicht effizient.³

2.1.3.4 Ansatz und Prozessführung in der Kombinatorischen Katalysatorentwicklung

Die apparativen Hochdurchsatztechnologien erlauben, experimentelle Daten durch die größere Datenbasis und die verbesserte Reproduzierbarkeit mit deutlich höherer wissenschaftlicher

³ Für ein Größenbeispiel siehe Anhang A.2.

Katalysatorspezifikationen

Träger:

Chemische Zusammensetzung
Phasen(-zusammensetzung)
Kristallinität
Defektstruktur



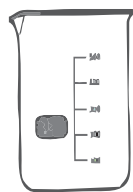
Wechselwirkungen/
Synergismen:
SMSI, ...

Aktivphasen:

Chemische Zusammensetzung
Phasen(-zusammensetzung)
Defektstruktur
Oberflächenstruktur
(Ecken, Kanten, ...)
Kristallinität
Dispersität

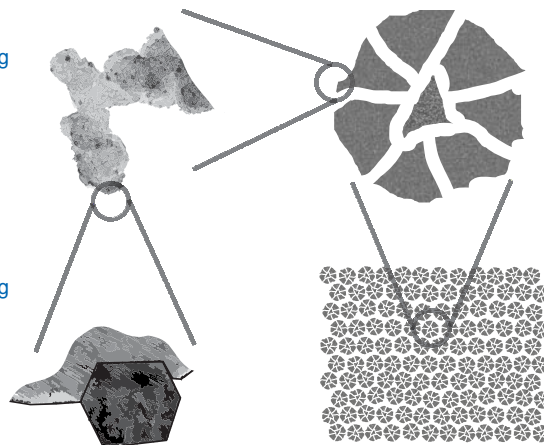


Präparation



Parameter:

Precursormaterialien, -liganden
(Aktivkomponenten, Promotoren, Gifte)
Trägermaterialien, -precursoren
(Primärträger, Sekundärträger)
Hilfsstoffe
Präparationsverfahren
Präparationsbedingungen
Präparationssequenz
Aufarbeitungsmethoden
Vorbehandlungsbedingungen
Vorbehandlungssequenz



Porensystem:

Spezifische Oberfläche
Porenvolumen
Porenform
Porenradienverteilung
Tortuosität

Form:

Textur
Korngröße
Geometrie
Festbettgeometrie

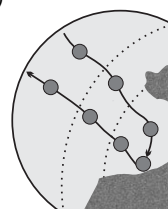


Reaktion



Parameter:

Edukte, Produkte (Reaktionsnetzwerk)
Reaktorwahl, Reaktionsführung
Chargengrößen, Dimension
Reaktionsbedingungen
Standzeit



Katalysatorperformance:

Diffusions-, Adsorptions-
Desorptionsprozesse
Oberflächenreaktion
(Struktursensitivitäten:
Ligandeneffekte, Ensemble-
Effekte, *spill-over*, ...)
in-situ Rekonstruktion
Deaktivierungsprozesse
(Sintern, Vergiftung, Verkoken)

Abbildung 2.2: Parameterraum der heterogenen Katalyse – Auflistung einer Auswahl von Materialspezifikationen, welche das Verhalten eines Katalysators beeinflussen (blau) sowie die einzustellenden Präparations- und Testparameter. Zusammengestellt aus Claus.^[26]

Leistungsfähigkeit als mit konventionellen Methoden zu gewinnen. So können große Feststoffbibliotheken sehr schnell und mit hoher Vergleichbarkeit erfasst werden. Angesichts der möglichen, multidimensionalen Parameterräume mit mehreren Milliarden Individuen kann jedoch auch hiermit jeweils nur ein kleiner Teil untersucht werden. Es besteht also Bedarf, die schnellen und effizienten Hochdurchsatztechnologien in Verfahren zu implementieren, die bei maximal realisierbarer Parametervariation die Anzahl an Experimenten auf ein Minimum reduzieren. Aufgabe einer, in solchen Dimensionen *rational* arbeitenden, Such- und Optimierungsmethode muss es sein, repräsentative Bibliotheken aufzubauen, das resultierende Datenspektrum optimal zu verwerten und die erhaltenen Informationen mit dem bestehenden Wissen aus rationalen Ansätzen zu kombinieren.

In Hochdurchsatzexperimenten mit numerischer Parametervariation können mitunter einzelne Komponenten, wie etwa Parallelreaktoren oder automatische Synthesestationen effizient eingesetzt werden, um beispielsweise einen schnellen Überblick über die Auswirkung der Variation einzelner Reaktionsbedingungen zu erhalten. In der kombinatorischen Materialforschung stellt ein HT-R&D hingegen erst dann eine leistungsstarke Methode dar, wenn in Form einer integrierten Herangehensweise alle in Abbildung 2.3 dargestellten Komponenten zur Verfügung stehen und reibungslos ineinandergreifen.^[23] Am Ziel steht die effektive Kombination aller Verfahren, so dass – gestützt durch die Einbindung moderner Robotik, leistungsfähiger Prozesssteuerung und entsprechender Datenbanktechniken – Bibliotheken sukzessive, hochparallelisiert sowie vollständig automatisiert erstellt und evaluiert werden können.

Ein vollständiger Untersuchungszyklus besteht idealisiert aus vier Abschnitten. Im Bereich industrieller Forschung werden diese durch die Begriffe *design*, *make*, *test* und *model* gekennzeichnet:^[29]

<i>design</i>	Experimentelle Planung (DoE, Suchstrategien) ^[29]
<i>make</i>	Technologien zur Hochdurchsatzsynthese ^[29]
<i>test</i>	Technologien zur Hochdurchsatztestung und -auswertung ^[29]
<i>model</i>	Informationstechnologien (<i>data-mining</i> zur Deskriptor-/Modell-Entwicklung) ^[29]

Die vier Phasen können durch eine gemeinsame Software-Umgebung (Prozesssteuerung, Datenbank und Auswertungstools) miteinander verknüpft werden. In der Hochdurchsatzforschung ist die technologische Entwicklung von Apparaten folglich eng an die gleichzeitige Entwicklung von Software und Computersteuerung gekoppelt.

2.1.4 Paradigmen der Forschungs- und Entwicklungsfelder

Weniger als zehn Jahre nach ihrer Einführung haben sich Hochdurchsatztechniken auch in Katalyse und Materialforschung etabliert. Vielen Forschungsprojekten und Entwicklungsprozessen

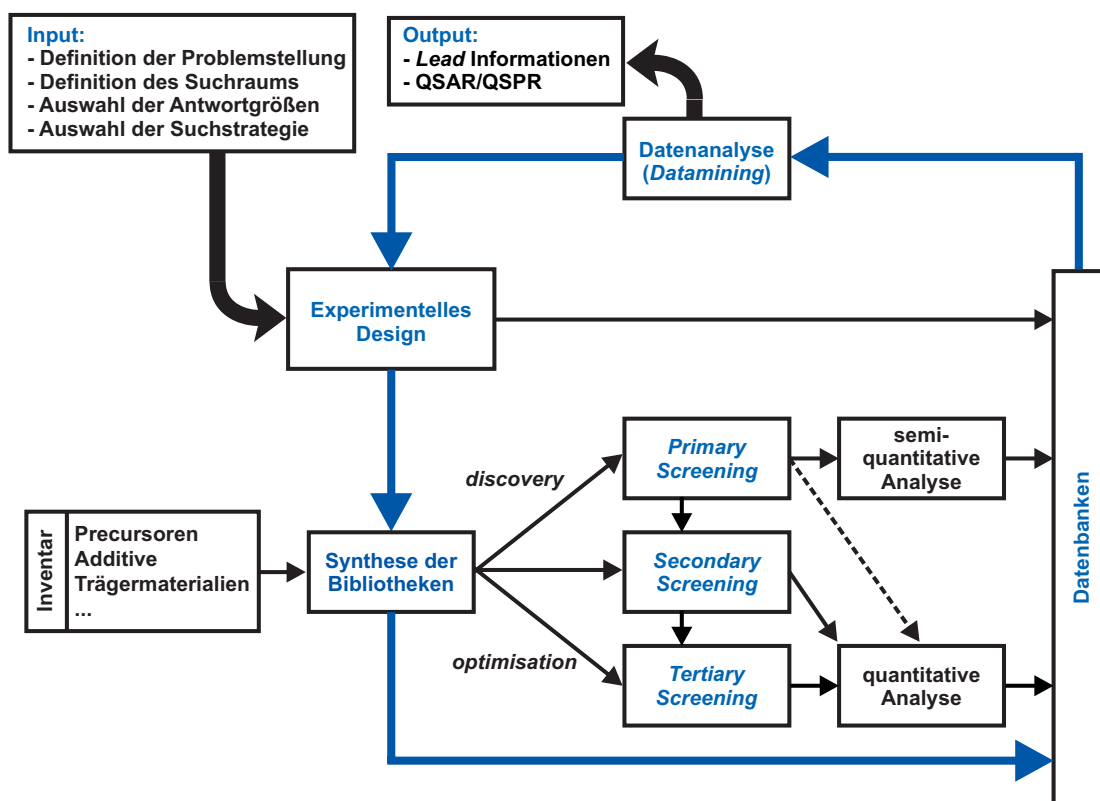


Abbildung 2.3: *High-throughput workflow*: Iterative Durchführung von Hochdurchsatzexperimenten (zusammenfassend adaptiert von Cypes et al.^[27] und Stoewe^[28]).

liegen parallelisierte und automatisierte Technologien zugrunde. Oftmals zählen diese mittlerweile zur Standardausrüstung eines Labors und finden in Publikationen nur im Rahmen der detaillierten Beschreibung der Experimente Erwähnung. Im Jahr 2007 wurde die Anzahl an Veröffentlichungen, die einen Schwerpunkt auf die Verwendung und Entwicklung von Hochdurchsatzmethoden legen, mit ungefähr 10 000 beziffert.^[1] Hierunter fallen Entwicklungen in allen vier Abschnitten des beschriebenen Zyklus.⁴

Die Entwicklung ist durch ein stetiges „Hin- und Herwandern des Flaschenhalses“ des Gesamtprozesses zwischen verschiedenen Bereichen des HT-R&D geprägt. Dies wurde unter anderem in einem Übersichtsartikel aus dem Jahre 2006^[25] konkret thematisiert. Ein HT-R&D ist entsprechend der in Abbildung 2.3 aufgezeigten Zusammenhänge maximal nur so effizient wie die schwächste seiner Komponenten. Stand zunächst die Verfügbarkeit guter Reaktoren und schnellerer Analysenverfahren im Vordergrund, wurde rasch das Fehlen effizienter synthetischer Verfahren zur HT-Synthese von Feststoffen zum limitierenden Faktor. Darüber hinaus tritt der Bedarf an guten Softwarelösungen für die (teil-)automatisierte Datenanalyse und zum effizienten Bibliotheksdesign immer deutlicher zu Tage.

⁴ Einige in Tabelle A.1 zusammengestellte Übersichtsartikel aus den vergangenen zehn Jahren ermöglichen einen gut strukturierten Einblick in die relevanten Themenbereiche.

So basieren die meisten der heute validierten, angewandten und etablierten HT-Technologien der Präparation und Testung heterogener Katalysatoren auf Entwicklungen, die Ende der 1990er Jahre angestoßen wurden. Die den komplementären Softwareumgebungen zugrundeliegenden Ideen gehen auf Ansätze zu Beginn des neuen Jahrtausends zurück. Vor dem Hintergrund der vorliegenden Arbeit soll im Folgenden eine etwas detailliertere Beschreibung der speziell im Bereich der heterogenen Katalyse⁵ relevanten apparativen und rechnergestützten Technologien gegeben werden,⁶ um die Einordnung der weiterführend vorgestellten HTT dieser Dissertation zu ermöglichen.

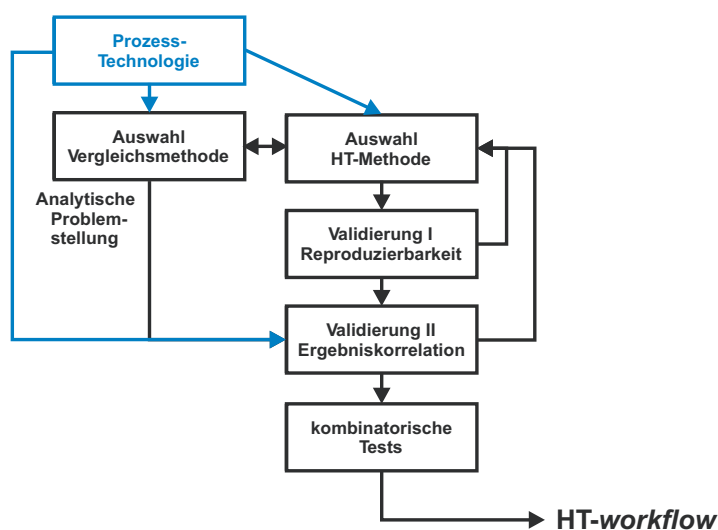


Abbildung 2.4: Studien zur Entwicklung apparativer Technologien ausgehend von einer akademischen und/oder industriellen (hier: blau markiert) Problemstellung (adaptiert von R. A. Potyrailo^[32]).

2.2 Apparative Entwicklungsfelder

2.2.1 Heuristik in der Entwicklung apparativer Hochdurchsatztechnologien

2.2.1.1 Integration apparativer Techniken in den HT-R&D

Die Auswahl oder Entwicklung geeigneter Hochdurchsatzapparaturen für ein HTE beruht zunächst auf der grundlegenden Analyse der Problemstellung und des ökonomischen Rahmens. Es gilt, Parameter wie Analysendurchsatz, Probengröße, Analysen- und Charakterisierungstiefe festzulegen. Neben der Methode muss daraus die Wahl ihres Parallelisierungs- und Miniaturisierungsgrades getroffen beziehungsweise eine Einstiegsebene (*stage I/stage II*) in den hierarchisch strukturierten HT-R&D-Prozess gefunden werden. Zu der gewählten apparativen Methode müssen gleichwertige, kompatible Technologien der jeweils komplementären Abschnitte (Synthese, Analyse, Charakterisierung) gefunden werden, um keine Effizienzeinbußen in Kauf nehmen zu müssen.

Abbildung 2.4 gibt schematisch den Prozess von der akademischen und industriellen Problemstellung bis zur Integration einer HTT in den Entwicklungsprozess wieder. Es müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die Ergebnisse der Hochdurchsatzexperimente müssen in jeder einzelnen Entwicklungsstufe reproduzierbar sein.
2. Die Resultate der Synthese- und Testprinzipien müssen gut in die jeweils folgenden Stufen übertragbar sein.

Beides wird nach Inbetriebnahme der Apparaturen in Validierungsstudien überprüft. Werden die interne Vergleichbarkeit und die Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse (gegebenenfalls anhand eines statistischen Versuchsplans) bestätigt,^[33] ist nachfolgend zu überprüfen, ob die Ergebnisse der Hochdurchsatztests mit den Resultaten der Zielapparatur in relevanten Aspekten korrelieren. Hierzu werden analoge Schritte im Labormaßstab und im Hochdurchsatzmodus ausgeführt.

⁵ Auch für die homogene Katalyse fanden vielfältige Entwicklungen im Bereich der Hochdurchsatzforschung statt. Umfangreiche Übersichtsartikel wurden hierfür beispielsweise von Reetz *et al.* herausgegeben.^[30, 31] Die Herausforderungen im Bereich der homogenen Katalyse liegen gegenüber der heterogenen Katalyse in vollkommen unterschiedlichen Bereichen, die zum Teil deutlich näher an der Wirkstoff- als an der Materialforschung liegen. Wie in Abschnitt 2.1.2 angeführt, ergeben sich kaum Überschneidungen der Forschungsfelder der homogenen Katalyse mit Forschungsfeldern der heterogenen und im Besonderen der heterogenen Gasphasenkatalyse.

⁶ Mit den in den folgenden Abschnitten angeführten Verweisen sind jeweils nur einzelne Beispielanwendungen in der Literatur verbunden. Verweise auf die in Tabelle A.1 aufgeführten Übersichtsartikel beziehen sich auf dort angeführte umfangreiche Zusammenstellungen oder Übergänge zu verwandten Themengebieten.

Dem Erhalt der Vergleichbarkeit der Ergebnisse im Rahmen der Aufskalierung (*scale-up*) fällt eine hohe Bedeutung zu. Die erforderliche Miniaturisierung auf Abmessungen von einigen Mikrometern bis zu wenigen Millimetern führt neben der Verringerung der Gesamtgröße auch zu einer Veränderung der Größenverhältnisse. In Folge reduzieren sich die Weglängen für Wärme- und Stofftransport. Es kommt zu veränderten Temperaturgradienten, einer abweichenden Fluid-dynamik (meist hin zu laminaren Strömungszuständen), Veränderungen der spezifischen Phasengrenzfläche und einem grundlegend verschiedenen Verweilzeitverhalten. Dies hat gleichermaßen Auswirkung auf das Katalysatorverhalten und auf etwaige strukturelle Veränderungen des Materials.

Es resultieren grundlegende Probleme, wie sie auch im verwandten Feld der Mikroreaktions- oder Mikroverfahrenstechnik diskutiert werden^[34] und Schwerpunkt umfangreicher Forschungsprojekte sind.^[35] Die in der Mikroverfahrenstechnik eingesetzten Fertigungstechniken der Mikrostrukturierung, wie etwa Ätzprozesse, Photolithographie, Laserablation, Heißprägen oder Mikrospritzguss stehen auch den Hochdurchsatztechnologien zum Aufbau von Synthese- und Testapparaturen zur Verfügung. Zielstellung der Mikroverfahrenstechnik ist es aber, Unit-Operatoren wie Reaktion, Mischen, Wärmetausch in miniaturisierter Struktur zu vollständigen Produktionsanlagen zusammenzusetzen.⁷ Dementgegen stehen Hochdurchsatztechnologien – aus Gründen der Wirtschaftlichkeit beziehungsweise des Anspruchs an geringe Entwicklungskosten – nur einfach strukturierte Systeme mit reduzierten verfahrenstechnischen Lösungen zur Verfügung, aus denen Materialien sowohl für miniaturisierte als auch für konventionelle Prozessdimensionen hervorgehen sollen.

Zeigen im Rahmen eines HT-R&D entdeckte Verbindungen beim Übergang zur nächsthöheren Ebene somit nicht mehr das gewünschte Verhalten, führt dies unter Umständen zum Abbruch des Entwicklungsprozesses, und ein kostspieliges Optimierungsverfahren muss von neuem begonnen werden. Stehen industrielle Interessen hinter der Durchführung eines Hochdurchsatz-experiments und ist das Ziel die Optimierung eines in großtechnischen Anlagen eingesetzten Materials, können komplette *scale-down*-Reihen von der Dimension der technischen Anwendung bis zur Dimension der HTT durchgeführt werden. Dies ermöglicht Abweichungen von Stufe zu Stufe zu quantifizieren. Hierbei kann jedoch auch bei Korrelation oder erfolgreichem Vergleich nicht sichergestellt werden, dass auch die Phänomene neu identifizierter *hits* in gleicher Weise skaliert werden können.

⁷ Projektbeispiel: DEMiS™, Demonstrationsprojekt zu Evaluierung der Mikroreaktionstechnik in industriellen Systemen.

2.2.1.2 Apparative Ansprüche an *stage I*-Technologien

Mit *stage I*-Technologien werden im Rahmen eines *primary screenings* meist große Katalysatorbibliotheken mit einer hohen Diversität an Ausgangsmaterialien untersucht. Um der apparativ geforderten effizienten und hochgradig parallelisierten Arbeitsweise gerecht zu werden, ist hier neben einer umfangreichen Automatisierung ein entsprechendes Maß an Miniaturisierung erforderlich. Synthese- und Testverfahren in dieser Phase sind daher häufig so gestaltet, dass – anstelle einer präzisen Analyse der Produkteigenschaften – nur eine grobe Kategorisierung hinsichtlich der Zielsetzung vorgenommen wird. Vielfach werden unkonventionelle Reaktorgeometrien eingesetzt und Tests unter Bedingungen durchgeführt, die von den späteren Einsatzbedingungen weit entfernt sind.^[19, 25] In Bezug auf diese Ansprüche an *stage I*-Experimente gilt:^[36]

- große multidimensionale Bibliotheken
- synthesebestimmte Bibliotheksformate (abstrahierte Materialgeometrien)
- sehr hoher Durchsatz und Parallelisierungsgrad (circa 100 Proben/Tag)
- Probenchargen im Mikrogrammmaßstab
- limitierte Analysentiefe (abstrahierte Testgeometrien und Analysenverfahren)
- reduzierte Aussagekraft (qualitative Informationen, vergleichende Betrachtung der Performance, Güteklassen, Rankings)

Die für ein *stage I*-Verfahren zur Verfügung stehenden Methoden können zudem in sequentielle und direkt parallele Methoden klassifiziert werden.^[32] Während sequentielle Methoden die Komponenten einer Bibliothek in schneller Abfolge hintereinander synthetisieren und analysieren, beruhen direkt parallele Methoden auf der simultanen Erstellung oder Charakterisierung ganzer Bibliotheken. Neben intrinsischen Faktoren der Synthese und Analytik oder den Reaktionszeiten der eingesetzten Robotik, ist hier mitunter eine räumliche Auflösung der einzelnen apparativen Schritte limitierend. Sequentielle und parallele Methoden (für Synthese, Screening, Charakterisierung) können dabei miteinander verknüpft werden. Für eine maximale Effizienz des Verfahrens sollten sich die apparativen Methoden jedoch entsprechend ergänzen oder einander angepasst sein.

Die Anwendung der *stage I*-Ansätze ist dabei in besonderem Maße mit Risiken behaftet, da ausgehend von den eingesetzten geringen Mengen und abhängig von den angewendeten Technologien und Materialgeometrien eine umso größere *scale-up*-Problematik besteht. Da vorab selten detaillierte Kenntnisse über das (*scale-up*-) Verhalten der zu untersuchenden Materialien zur Verfügung stehen, existiert keine gesicherte Möglichkeit der Vermeidung. Sichergestellt werden kann allerdings, dass im vergleichenden Ranking, das bei stark abstrahierten Prozessparametern aus dem *primary screening* hervorgeht, das Auftreten falscher positiver und negativer Effekte minimiert wird. Trotz apparativer Einschränkungen der Analysentiefe müssen signifikante

Ergebnisse durch eine gute Unterscheidbarkeit von Messdaten und Störeinflüssen (*data-to-noise ratio*) und eine Erkennung von Ausreißern (*outlier detection*) erzielt werden.

Generell ist mit der Auslegung von *stage I*-Systemen darüber hinaus keine Heuristik verbunden. Vergleichbar der im Folgenden für *stage II*-Technologien ausgeführten Maxime zeigen sich jedoch auch hier Vorteile, wenn man auch ein *primary screening* mit Ansprüchen an die zu kommerzialisierende technische Anwendung vereinbaren kann.

2.2.1.3 Apparative Ansprüche an *stage II*-Technologien

Stage II-Experimente erlauben nicht nur eine komplexere Analyse, sondern sind auch in den Größenordnungen von Probenmenge und Reaktorabmessung näher am potentiellen Einsatzgebiet der entwickelten Materialien. Auch bei *stage II*-Technologien spielen aber Parallelisierung und Automatisierung eine entscheidende Rolle. Ein verringerter Miniaturisierungsgrad geht dabei entsprechend mit einer Verringerung des Parallelisierungsgrads im Vergleich zu *stage I*-Technologien einher.^[25, 36]

- reduzierte Bibliotheksdimensionen
- geringerer Durchsatz und Parallelisierungsgrad (circa 10-50 Proben/Tag)
- Einsatz gängiger Synthesemethoden
- Probenchargen im Milligramm- bis Grammmaßstab
- detaillierte quantitative Analytik
- realitätsnahe Testbedingungen

Generell ist bei der Planung einer Hochdurchsatzapparatur auf einem *stage II*-Komplexitätslevel die Auslegung eines flexiblen (Reaktor-)Aufbaus geboten, welcher die Durchführung verschiedener Verfahrensweisen ermöglicht.^[37] So steht nach Abschluss der Planung ein komplexes Mehrzwecksystem zur Verfügung, das nicht nur Untersuchungen an unterschiedlichen Stoffsystemen erlaubt, sondern mit dem auch gleiche Stoffsysteme verschiedenen Bedingungen und Untersuchungen anderer Aspekte ausgesetzt werden können, ohne dass zeit- und kostenaufwendige Umbaumaßnahmen erforderlich werden.

Zugleich ist der Aufbau automatisierter parallelisierter Apparaturen aber einigen konkreten Richtlinien unterworfen, die für alle Verfahrensmodi bedacht werden müssen. Einerseits ist zu beachten, dass die Anforderungen an die Verringerung von Raumbedarf und Probenmenge pro System steigen, je mehr gleichwertige Systeme parallel geschaltet werden sollen. Andererseits gilt es meist, ein Kostenlimit in Bezug auf den erhöhten Bedarf an Material und Gerätschaften bei der Konstruktion einzuhalten. Weitere heuristische Vorgaben für die Konstruktion von *stage II*-Reaktoren sind nachfolgend zusammengestellt,^[36] die sie von *stage I*-Ansprüchen abgrenzen:

- Katalysator und Testsystem sollten nur über die Versuchsdauer den Reaktionsbedingungen ausgesetzt sein.
- Ein Stoffaustausch zwischen den einzelnen Reaktionsorten (Reaktoren entsprechend ihrer Geometrie) sollte gänzlich ausgeschlossen werden.
- Temperaturinhomogenitäten innerhalb oder zwischen den einzelnen Reaktionskanälen/-gefäßen sollten minimiert werden.
- In abgeschlossenen Systemen sollte für jedes System eine präzise Druckregelung erfolgen.
- Falls möglich, sollten Reaktoren unter kontrollierten Strömungsbedingungen beziehungsweise bei exakter Kontrolle der Verweilzeit betrieben werden.
- Die Testsysteme sollten bevorzugt über die Dauer des Experimentes, zumindest aber für die Dauer der Analyse bei identischer Katalysatorbelastung (RZA, LHSV oder GSHV) betrieben werden oder veränderliche Größen kontrolliert oder detektiert werden.
- Die Analysenmethodik sollte ausreichend präzise sein, um Schlüsse auf die Massenbilanz ziehen zu können.

Zusammengefasst dienen diese Vorgaben dazu, dass keine Unterschiede zwischen der parallelisierten Durchführung und der Durchführung vergleichbarer Experimente in einem konventionellen Laborreaktor bestehen. Alle Reaktionen müssen bei gleichen Bedingungen positionsunabhängig in jedem Reaktionskanal beziehungsweise -gefäß das gleiche Verhalten zeigen. Die Ergebnisqualität der *stage II*-Technologien ist mittlerweile so ausgereift, dass sie bei gut geplanten und betriebenen Reaktorsystemen die Aussagekraft konventioneller Laborausüstung erreicht – sie in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit sogar übertrifft – und eine zusätzliche Entwicklungsstufe somit meist unnötig macht.^[19]

2.2.2 Parallelisierte Synthese

2.2.2.1 Techniken der Materialentwicklung

Wie in Tabelle A.1 angeführt, existierten bereits vor der Entwicklung des HTE als eigenständiges Forschungsgebiet vereinzelt experimentelle Synthese- und Teststrategien zur Materialentwicklung, die sich kombinatorische Methoden zunutze machten. Diese waren allerdings auf manuelle Operationen beschränkt. Über die Verbindung von Automatisierungstechniken mit kombinatorischen Methoden und die Vorteile direkt paralleler Synthesen wurde erstmal 1970 in den Arbeiten von *J.J. Hanak*^[38] berichtet, wobei für eine durch *co-sputtering* erstellte Dünnschichtfilmbibliothek binärer supraleitender Materialien zudem gleichzeitig eine komplementäre Analytik entwickelt wurde.

Eine Vielzahl der in der Materialforschung publizierten Hochdurchsatzexperimente beruht mittlerweile auf vergleichbaren Synthesemethoden von Dünnschichtfilmen. Zur Erstellung und Ab-

bildung von Phasendiagrammen oder kontinuierlicher Gradientenbibliotheken (*continuous composition spreads*) steht ein großes Arsenal an Methoden zur Verfügung. Dies umfasst, neben dem von Hanak eingesetzten *co-sputtering* auch Techniken wie *co-evaporation*, *co-deposition*, das Langzeitempern von Mehrphasenlegierungen (*diffusion multiple approach*), Molekularstrahlepitaxie, die Abscheidung mit gepulsten Lasern (*pulsed laser deposition*) oder die Gasphasenabscheidung an Heißdrähten. Bibliotheken mit Individuen definierter Zusammensetzung sind über die Kombination dieser Verfahren mit Maskentechniken (CMD, *combinatorial masked deposition*) wie etwa Photolithographie zugänglich.^[1]

Einige der frühen kombinatorischen Katalysatorentwicklungen bedienten sich ebenfalls *sputter*-Technologien. Unter Ausnutzung der vorangehend in diesem Feld von Schultz *et al.*^[18] evaluierten Technologien wurde von Cong *et al.*^[39] eine räumlich adressierbare Dünnschichtfilmbibliothek aus 120 ternären Rh-Pd-Pt-Kombinationen auf einem Quarzsubstrat abgeschieden und auf ihre katalytische Aktivität zur CO-Oxidation untersucht. Angesichts der erforderlichen experimentellen Bedingungen (meist im Ultrahochvakuum) und Stofftransportproblemen an den kompakten Dünnschichtfilmen eignen sich diese Verfahren jedoch meist nicht zur gezielten Hochdurchsatzsynthese technisch relevanter Katalysatoren.⁸

2.2.2.2 HT-Syntheseverfahren

Die Synthese katalytischer Materialien bedient sich daher – auch in Hochdurchsatzexperimenten – lösungsbasierter Methoden, wobei hier Volumenmaterialien ebenfalls als dünne Schichten zum Beispiel in Waferplatten realisiert werden können.^[17, 41] Für viele etablierte Verfahren zur Synthese von Feststoffkatalysatoren wurde an entsprechenden Synthesetechnologien gearbeitet, die jeweils den Einsatz in Hochdurchsatzexperimenten ermöglichen. Nicht bei allen ließen sich die einzelnen Schritte jedoch – als Voraussetzung einer sinnvollen Parallelisierung – erfolgreich miniaturisieren.^[25]

In Anhang A.3 sind mit Imprägnierung, Tintenstrahldruckimprägnierung, Fällung, Sol-Gel-Synthese, der Aktivkohleroute, Hydrothermalsynthese und Ionenaustausch einige der gängigsten Synthesemethoden zur Präparation von Trägerkatalysatoren, Voll(*bulk*-)katalysatoren und Zeolithen und die dabei vorrangig zu lösenden Probleme aufgeführt.^[1, 25]

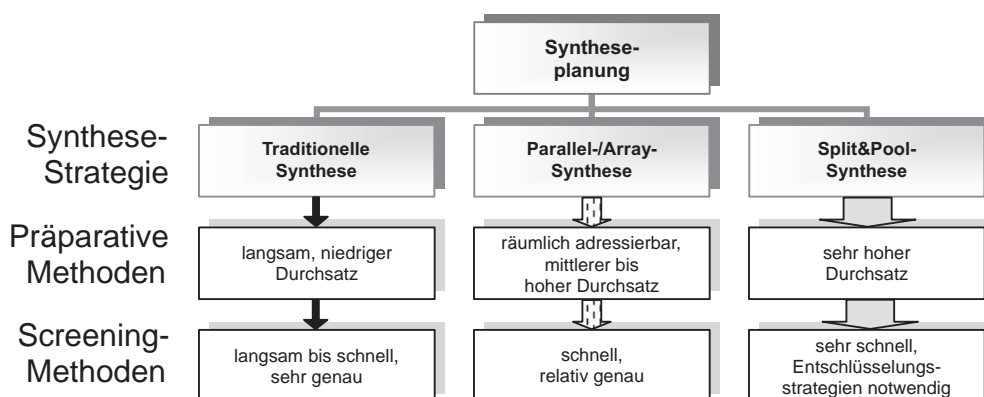


Abbildung 2.5: Traditionelle, parallele und kombinatorische Verfahren der Synthese und das damit verbundene Screening.^[17]

2.2.2.3 Synthesestrategien und -trends

Neben der Miniaturisierung können Vorteile eines HTE auch durch die grundlegende Synthesestrategie und die Ausnutzung der kombinatorischen Natur gewonnen werden. Erste Strategien zum Aufbau kombinatorischer Bibliotheken waren direkt der Wirkstoffforschung entlehnt. Es wurde ein als *split&mix* oder *split&pool* bezeichnetes Syntheseverfahren eingesetzt, das auf direkter kombinatorischer Permutation von Elementkombinationen und Syntheseparametern und somit auf „kombinatorischer Chemie“ im eigentlichen Sinne beruht.^[42] In Anwendung auf die heterogene Katalyse werden sphärische Trägerpartikel (*beads*) mehrfach zunächst in (zufällige) Kompartimente aufgeteilt (*splitting*), diese präparativen Schritten (wie etwa Tränkimprägnierung) unterzogen und dann wiedervereinigt (*mixing*). So sind mit wenig Aufwand große Verbindungsbibliotheken mit bis zu 100 000 Individuen zugänglich. Der sehr großen Anzahl an Verbindungen, die so pro Zeiteinheit realisiert werden können, steht allerdings nachteilig die fehlende Kontrolle über die Reinheit der den Prozess durchlaufenden Verbindungen entgegen.

Die realisierbare Bibliotheksgröße ist durch den Durchsatz der Testapparatur limitiert. Ein Beispiel für Reaktoren, die zum Einsatz mit *split&pool*-Synthesen konzipiert wurden, ist der von Zech *et al.*^[43, 44] entwickelte Einzelpartikelreaktor (*single bead-* oder *micro bead-Reaktor*).

Während zu Beginn der Kombinatorischen Chemie in den 1980er Jahren versucht wurde, eine möglichst große Zahl an Verbindungen beziehungsweise Bibliotheken mit geringem Aufwand herzustellen (vHT, *very high-throughput*), geht der Trend – in Wirkstoff- und Materialforschung

⁸ Ausnahmen bilden hier elektrochemische Verfahren, wie von McFarland *et al.*^[40] publiziert, die kombinatorische Bibliotheken dünner mesoporöser Schichten zum Beispiel für die photokatalytische Zersetzung von Wasser generieren.

analog – seitdem immer mehr hin zur Synthese aufgereinigter und gut charakterisierter Einzelverbindungen.^[45] Diesem Anspruch werden Parallel- oder *array*-Synthesen gerecht. Hierbei werden unterschiedliche Sätze definierter Verbindungen in vollständig voneinander getrennten Reaktionsgefäßen präpariert, ohne dass während des Prozesses ein Austausch von Zwischenprodukten möglich ist. So kann bei höherer Produktreinheit im Vergleich zur seriellen Synthese immer noch ein deutlich erhöhter Durchsatz erzielt werden. Neben der Bezeichnung als Bibliothek spricht man von der hier erhaltenen Produktpalette alternativ von einem *array* (siehe auch Abbildung 2.5). Eine der häufigsten Formen der Parallelsynthese ist die Verwendung von Mikrotiter- oder Waferplatten.^[17] Materialien aus *array*-Synthesen lassen sich flexibel mit einer Vielzahl an Reaktorgeometrien kombinieren.

2.2.3 Hochdurchsatzreaktoren

In vielen Feldern der Materialentwicklung, wie beispielsweise zur Untersuchung von Gradientenbibliotheken, können die synthetisierten Bibliotheken direkt bewertet werden. Bibliotheksdesign und Analytik sind einander entsprechend angepasst, so dass Synthese und Screening effizient kombiniert werden können. Da die Evaluierung heterogener Katalysatoren über die Analyse von Festkörpereigenschaften hinausgeht oder sogar ausschließlich auf die Bewertung der katalytischen Performance beschränkt ist, erfordert dies in der Regel eine eigenständige Technologieplattform, in welcher die heterogen katalysierten Zielreaktionen unter exakter Kontrolle der experimentellen Bedingungen verfolgt werden können: HT-Reaktoren.

Aus durchgeführten Experimenten sind die gewünschten Informationen über das intrinsische Verhalten eines Katalysators (bezüglich Aktivität, Selektivität, Desaktivierung und Reaktionskinetiken) zu ziehen. Es gelten die allgemeinen Ansprüche an eine Reaktorauslegung,^[46] wie die Gewährleistung eines ausreichenden Kontakts zwischen Reaktanden und Katalysator, die Eliminierung und/oder Kontrolle der Massen- und Wäremetransportlimitierungen über Katalysatorschüttung und Reaktor sowie die exakte Detektion und/oder Kontrolle der Reaktionsbedingungen und des Verweilzeitverhaltens. Dies bedeutet den Einsatz eines der klassischen idealen Reaktortypen wie Rohrreaktoren (PFR, *plug-flow reactor*) oder kontinuierlich betriebene Rührkessel (CSTR, *continuously-stirred tank reactor*) im *batch*- oder *semi-batch*-Betrieb, deren Auswahl und Auslegung nach Analyse der reaktiven Bedingungen (Aggregatzustände, Exothermie, Komplexität des Reaktionsnetzwerks, ...) und der Bestimmung von Zielgrößen, variablen Einflussgrößen und ihrer jeweiligen Bedeutung für das Experiment erfolgt. Für Hochdurchsatzexperimente ist dies mit der in Abschnitt 2.2.1 aufgeführten Heuristik für *stage I*- und *stage II*-Technologien zu kombinieren.

Geprägt von den Erfolgen der Materialforschung wurde demgegenüber Ende der 1990er Jahre

auch in der Katalyse zunächst eine Reihe an HT-Reaktoren konstruiert, die speziell entwickelten, echt parallelisierten Analysenmethoden angepasst waren (siehe Abschnitt 2.2.4). Mit Validierung und Einsatz dieser ersten HT-Reaktoren führte der Wunsch nach vielseitigeren Einsatzmöglichkeiten, einer verbesserten Parameterkontrolle und einer höheren Informationsausbeute hin zur Fokussierung auf einen alternativen Ansatz. Anstelle der Adaption des Reaktordesigns an eine innovative Analytik wurde nun wieder ein Forschungsschwerpunkt auf die Entwicklung von Reaktorsystemen gelegt, die gemäß Abschnitt 2.2.1.3 einen hohen Durchsatz mit etablierten Prozesstechnologien und einer effektiven Integration in konventionelle Laboranalytik ermöglichen. Ist dies zwar in der Regel mit einem vergleichsweise erhöhten Zeitaufwand und sequentieller Durchführung der Analysen erkauft, so beruht der größte Teil der HT-Projekte in der heterogenen Katalyse mittlerweile doch auf solchen Analysenverfahren, die detailliertere Informationen über die entstehenden Produkte produzieren.

Parallelisierte (*stage II*-)Reaktoren können für vielfältige Anwendungen in der Gas- oder Flüssigphase sowie für Mehrphasensysteme und die jeweilige Untersuchung homogen und heterogen katalysierter Reaktionen konzipiert werden. Mit geringen (4fach) bis mittleren (64fach) Parallelisierungsgraden und in Kombination mit konventionellen Analysenmethoden (IR, GC oder MS)^[36] gehören solche Parallelreaktoren inzwischen zur Standardausrüstung in vielen Laboratorien. Die Aufbauprinzipien innerhalb eines Einsatzgebiets sind sich grundlegend ähnlich, selbst wenn unterschiedliche Reaktionsbedingungen oder Katalysatorgeometrien vorliegen. In der Literatur finden sich hierzu Beschreibungen allgemeiner Aufbauschemata von Hochdurchsatzreaktoren, wie etwa von *Schüth et al.* für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen^[19, 25] oder von *Lucas et al.* für Gas/Flüssig- und Mehrphasensysteme.^[47]

Von *Schüth et al.* wird eine Auflistung an Beispielreaktoren unterschiedlicher Ausführungen des gleichen Grundprinzips parallelisierter PFR gegeben.^[25] Analoge Technologien werden an Forschungsinstituten^[48–51] und in universitären Gruppen entwickelt und eingesetzt^[52–54] sowie – wie exemplarisch der vom Instituto de Tecnología Química Valencia lizenzierte *Spider Reactor*^[55] – kommerziell vertrieben.^[56]

Stage II-Technologien erlauben darüber hinaus auch in Hochdurchsatzexperimenten kinetische Messungen durchzuführen.^[54] Einige Systeme sind in dieser Hinsicht speziell auf die Untersuchung thermodynamischer oder kinetischer Einflussgrößen der Adsorption und Katalyse ausgelegt, wie etwa das in der Arbeitsgruppe Claus eingesetzte 5fach Reaktorsystem^[57] zur Messung unter harschen Aufheiz- und Abkühlungsprozessen oder der kürzlich von *Morra et al.*^[51] vorgestellte 16fach Parallelreaktor für transientes HTS.

Im Vergleich zu Einzelreaktoren stellt die Konstruktion parallelisierter HT-Reaktoren höhere Ansprüche an Auslegung, Materialqualität und Verarbeitung, da flexible Technologien für ein brei-

tes Spektrum an Reaktionen geplant werden müssen und gleichzeitig auf eine gute Vergleichbarkeit der Reaktoren zu achten ist. Zusammen mit der erforderlichen, umfangreicheren Mess- und Regeltechnik werden Hochdurchsatzreaktoren so zu einer kostenintensiveren Anschaffung.

2.2.4 Hochdurchsatzanalytik

Gemäß der in Abschnitt 2.2.1 angeführten Ansprüche an *stage I*- oder *stage II*-Technologien stehen jeweils hinsichtlich Durchsatz und/oder Informationstiefe optimierte Analysenmethoden zur Verfügung.

Für ein *secondary screening* werden hier meist konventionelle Analysenmethoden der Chromatographie, Massenspektrometrie oder FT-Infrarotspektroskopie eingesetzt, die quantitative Analysen und detaillierte Produktinformationen liefern. In der Literatur finden sich jeweils ausführliche Übersichtsartikel mit Fokus auf HT-MS^[58] und HT-GC,^[59] die die Möglichkeiten sowohl sequentieller als auch paralleler *on*- und *offline*-Integration in Hochdurchsatzexperimente zusammenfassen.^[58, 59]

Für ein *primary screening* wurde indes mit Beginn der Hochdurchsatzforschung eine Reihe auf spezielle Zielsetzungen zugeschnittener Systemlösungen entwickelt, die zum Teil große Bibliotheken direkt und zeiteffizient analysieren können. Der breite Rahmen dieser Methoden, insbesondere im Bereich der Materialforschung, wird in dem von Maier *et al.* publizierten Übersichtsartikel aufgezeigt.^[1] Im Bereich der Katalyse wurden hiervon einige technische Entwicklungen umfangreich und zum Teil für ein breites Spektrum an Reaktionen validiert und stellen mittlerweile akkreditierte *stage I*-Technologien dar, um sich schnell und effizient einen Überblick über das Verhalten einer Materialbibliothek zu verschaffen. Die Technologien basierten zunächst meist auf spektroskopischen Methoden (UV/VIS, IR), da diese parallelisiert und auf einer geringen Zeitskala einsetzbar sind. Alternativ stand mit HT-Massenspektrometrie auch eine vergleichsweise schnelle Methode zur Verfügung, die zum Teil die Möglichkeit quantitativer Analysen mit *stage I*-Ansprüchen verbindet. Schnellere Detektionsmethoden, die die Detailtiefe chromatographischer Verfahren erlauben, sind in der Entwicklung.

2.2.4.1 Spektroskopische Analysenverfahren

Im Fall der spektroskopischen Methoden ist bei einer räumlichen, zweidimensionalen Komposition die simultane Analyse einer kompletten Bibliothek mit nur einer einzigen Messung möglich. Anhang A.4 führt Beschreibungen der einzelnen Verfahren auf.

Am einfachsten parallelisierbar und somit am effektivsten sind Verfahren, die eine abbildende Detektionstechnik im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich ermöglichen. Spektroskopische Methoden im UV/VIS-Bereich und laserinduzierte Methoden sind:

- CCD-Detektion (Farbigkeit, Lumineszenz)
- LIFI
- REMPI
- Photoakustische Verfahren
- Photothermale Verfahren

Viele optische Methoden sind allerdings hoch spezialisiert und eignen sich nur für wenige Anwendungen. Wie bei den meisten optischen Methoden hängen auch sie von geeigneten Zielmolekülen und dem Auffinden geeigneter Laserwellenlängen ab. Investitionen in solche solitären HTT sind nur dann sinnvoll, wenn Probleme auch mittels konventioneller Analysentechniken nicht zufriedenstellend zu lösen sind.

Dementgegen haben im Infrarot(IR)-Bereich arbeitende Analysenmethoden ein vielseitiges Einsatzgebiet und entsprechend hohe Verbreitung. Hierbei muss zwischen integralen und wellenlängenselektiven Verfahren unterschieden werden:

- IR-Thermographie
- FTIR-Abbildungstechnologien

Weitere aktuelle Entwicklungen im Bereich der optischen, bildgebenden und spektroskopischen Verfahren, zum Teil als spezialisierte Anwendung der hier aufgeführten Methoden, zum Teil als eigenständige Entwicklungen für Nischenanwendungen sind der Übersichtsliteratur (Tabelle A.1) zu entnehmen.

2.2.4.2 Analysenverfahren basierend auf Massenspektrometrie und Gaschromatographie

Ebenfalls eine frühzeitig für Hochdurchsatzanwendungen entwickelte Technologie bedient sich der Massenspektrometrie und nutzt aus, dass Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) kontinuierlich Spektren mit sehr hoher Analysendichte aufnehmen können. Massenspektrometrie ist einfach auf die Analyse komplexer gasförmiger Mischungen anzuwenden und kann in vielen Fällen die relativen Anteile einer Gaszusammensetzung konzertiert wiedergeben. Im Gegensatz zu den nichtinvasiven spektroskopischen Methoden müssen Proben hierzu jedoch aus dem Reaktionsmilieu der Bibliothek entfernt und einzeln dem Detektor zugeführt werden. Es können – allerdings auf Kosten eines höheren apparativen Aufwands – auch Integrationsverfahren angewendet werden, die mit den Ansprüchen eines *primary screenings* vereinbar sind.

Rastermassenspektrometrie: Um Massenspektrometrie für *stage I*-Hochdurchsatzexperimente einzusetzen, müssen konventionelle Massenspektrometer in der Regel lediglich mit einer beweglichen Probennahmekapillare ausgerüstet werden, um die Individuen einer mikrostrukturierten Bibliothek räumlich adressieren zu können. Die sequentielle Abfrage einzelner Individuen einer Bibliothek wird als Rastermassenspektrometrie oder *scanning mass spectrometry* (*scanning-MS*) bezeichnet. Hierbei kann zwischen der Ansteuerung eines sich unter Reaktionsbedingungen befindlichen Systems mit einer MS-Probennahmekapillare oder der gleichzeitigen Ansteuerung der Bibliothekskomponente mit Probennahmekapillare und Eduktzuleitung unterschieden werden. Es ist somit prinzipiell möglich, sowohl stationäre Zustände zu untersuchen als auch transiente Messungen vorzunehmen.

Ein erstes System, welches die Abrasterung einer Bibliothek mit einem Kapillarsystem aus Zu- und Ableitung untersuchte, wurde von Symyx Technologies, Santa Clara entwickelt, validiert^[60] und mittlerweile breit eingesetzt.^[17, 27, 39, 41, 61] Es wurde zur Untersuchung von Bibliotheken auf einer punktuell laserbeheizten Waferplatte konzipiert. Varianten des Verfahrens wurden anderen Schwerpunkten und anderen Versuchsbedingungen, wie etwa Reaktionen im Hochvakuum,^[62] angepasst.

Eine apparativ einfachere Version eines *scannig-MS* wurde von Maier *et al.*^[63, 64] durch den Umbau einer kommerziellen Pipettierrobotik konstruiert, wobei die Pipettiernadel gegen ein Kapillarbündel ausgetauscht wird, das offene, uniform beheizte Bibliotheken in Titerplatten-geometrien ansteuert. In Weiterentwicklungen konnten offene Bibliotheksplatten mit einigen hundert Vertiefungen für individuelle Katalysatorzusammensetzungen eingesetzt werden. Hierfür konnte die Einbindung eines *double focussing*-Massenspektrometers und einer automatisierten Datenverarbeitung und -visualisierung zu einer weiteren Beschleunigung der Testmethode beitragen und zu einer weiteren Erhöhung der Ergebnisqualität können parallel weitere Analysenmethoden wie etwa Gaschromatographie integriert werden.^[50, 65]

Eine der ersten gezielt für transiente, zeitaufgelöste HT-Untersuchungen ausgelegten *scanning-MS*-Technologien ist ein von Senkan *et al.*^[66] entwickeltes System eines Mikroreaktorfeldes (*array microreactor*), das auf der hochgradigen Miniaturisierung parallelisierter PFRs beruht. Die grundlegende Konstruktion entspricht dabei in weiten Teilen einem zur Analyse mit REMPI konzipierten und in Anhang A.4 weiterführend beschriebenen Reaktorsystem. Hier werden die Reaktorausgänge jedoch sequentiell mit einer Probennahmekapillare abgerastert und Online-Massenspektrometrie eingesetzt. Mit der MS-Analytik konnten die via REMPI erzielten Resultate für die katalytische Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol im Mikroreaktorfeld reproduziert werden.^[66]

Mit dem *single bead*-Reaktor wurde vorangehend bereits ein weiterer HT-Reaktor erwähnt, der mit *scanning-MS*-Analytik betrieben wird. Die einzelnen Katalysatorpartikel werden hier in aus Silikon gefertigten mikrostrukturierten Lochplatten vorgelegt, wobei jede Vertiefung ein einzel-

nes *bead* beinhaltet. Eine publizierte Ausführungsform besitzt eine 625fache Parallelisierung auf einer Fläche von 50 mm x 50 mm.^[43, 44]

Die *scanning*-MS Technologie, die dem *single-bead* Reaktor zugrundeliegt, geht dabei auf Entwicklungen von *Zech et al.* an der Technischen Universität Chemnitz zurück.^[67] Hier wurde ein HT-Reaktorsystem entwickelt, das über drei Schrittmotoren, einer in *x*-, *y*- und *z*-Richtung beweglichen Analysekapillare erlaubt, exakt definierte Positionen vor beziehungsweise in den Produktgasausgängen eines Reaktorfeldes einzunehmen. Es ist flexibel für unterschiedliche Reaktorgeometrien einsetzbar. Durch eine schnelle *Online*-Produktanalyse waren anfänglich Messzeiten ab 60 s pro Reaktionskanal möglich. Die vorgestellten Messkapillaren können mit einer Toleranz von 10 μm positioniert und über einen breiten Bereich an Druck- und Temperaturbedingungen betrieben werden. Tests an einer Mischerplatte ergaben für eine Kapillare mit 20 μm Innendurchmesser ein Auflösungsvermögen ab Kanalabständen von 200 μm . Die Bewegung der Kapillare wird im Zuge der Messung durch ein Sichtfenster mit einem CCD-Kamerasystem überwacht.

Eine analoge HT-Plattform wurde auch am ACA in Verbindung mit monolithischen Reaktoren eingesetzt,^[4, 5] worauf in Abschnitt 4.5.3 eingegangen werden soll. Weiterentwicklungen dieser Technologie, wie sie mit einer innovativen Geometrie einer kombinierten SAD-Sonde in der Arbeitsgruppe Claus Anwendung finden,^[2, 68] werden vertieft in Abschnitt 5 und 6 beschrieben und bilden die Grundlage der experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation.

HT-Gaschromatographie: Zur Charakterisierung von Selektivität und Aktivität eines Katalysators kommen meist hocheffiziente chromatographische Techniken zum Einsatz, die es ermöglichen, auch komplexe Edukt-/Produktgemische sauber aufzutrennen und zu quantifizieren. Diese müssen, wie MS-Technologien, sequentiell integriert werden und limitieren darüber hinaus den Probendurchsatz um ein Weiteres, da die chromatographischen Trennprozesse eine vergleichsweise hohe Analysendauer erfordern. Dies ist ein Grund, weshalb zunächst nur wenige HTT chromatographische Methoden in ein *primary screening* integrierten. Erste Beispiele zur Hochdurchsatz-Gaschromatographie waren bereits *stage II*-Systeme wie etwa ein 48fach PFR von *Weinberg et al.*, der zur *Online*-Analyse der Produktzusammensetzung in einem *secondary screening* bei der Entwicklung eines Katalysators zur oxidativen Dehydrierung von Ethan eingesetzt wurde.^[69]

Eine höhere Informationsausbeute in einem *primary screening* ist somit mit einem noch deutlich höheren Verlust an Probendurchsatz verbunden. Wege zur Erhöhung des Durchsatzes, wie etwa dem gleichsam parallelisierten Betrieb mehrerer Analytikstationen sind nicht praktikabel, da dies zum Beispiel für Gaschromatographie mit einem hohen Platzbedarf, sehr hohen Anfangsinvestitionen und hohen Betriebs- und Wartungskosten einhergeht. Die alternative Verringerung der Analysenzeit auf Kosten der Trennleistung resultiert in einem erheblichen Informationsver-

lust, wenn die vollständige Quantifizierung der Reaktanden nicht mehr möglich ist und wiederum kein erhöhter Informationsgehalt vorliegt.

Von *Trapp* wurde diesbezüglich mit dem Ziel der Maximierung des Informationsgehaltes bei minimaler Analysenzeit eine innovative Betriebsweise einer chromatographischen Analyse entwickelt, die es ermöglicht, Reaktanden parallel in kurzen Zeitabständen zu quantifizieren. Die Technologie des als Multiplexing Gaschromatographie (MPGC) bezeichneten Verfahrens verwendet Fourier-Transformationen (FT) oder Hadamard-Transformationen,⁹ um aus einer Vielzahl sich definiert überlagernder Chromatogramme die ursprünglichen Reaktandenanteile zu errechnen. Sind die Produkte einer Reaktion bekannt, können so bis zu 200 Proben pro Stunde ohne Qualitätsverlust analysiert werden.^[71, 72]

Ein Einsatz auch konventioneller gaschromatographischer Methoden für ein *primary screenig* kann jedoch nach wie vor sinnvoll sein, wenn beispielsweise die Analysenzeiten deutlich unter der benötigten TOS eines Reaktionssystems liegen (für Details siehe Abschnitt 5).

2.2.5 Katalysatorcharakterisierung

In industriellen Entwicklungsprozessen ist die spezifische Katalysatorleistung (Produktivität) das maßgebliche Kriterium für die Definition der Zielgrößen (Aktivität, Ausbeute, Langzeitstabilität) eines HTE. Für die auf schnelle Such- und Optimierungsverfahren ausgerichtete Hochdurchsatzforschung spielte die detaillierte Charakterisierung der entwickelten Katalysatorbibliotheken lange Zeit nur eine untergeordnete Rolle und es bestand kaum Bedarf an komplementären Technologien der HT-Strukturaufklärung. Mit der auf akademischem Gebiet fortschreitenden Entwicklungen bei der Suche nach Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und ihrer potentiellen Bedeutung auch für die industrielle Forschung nimmt jedoch das Interesse an in den HT-R&D integrierten Charakterisierungsmethoden zu. Werden aktuell meist erst im Rahmen des *tertiary screenings* detaillierte Charakterisierungen mit konventionellen Methoden durchgeführt, so zeichnet sich die Entwicklung effektiver Technologieplattformen zur *operando*, *in-situ* und *ex-situ* Strukturaufklärung des katalytisch aktiven Materials und adsorbierter Spezies demnach als ein Gebiet zukünftiger Entwicklungen ab. Bereits aktuell finden einige Charakterisierungsmethoden etablierte HT-Entsprechungen. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD), Oxidation (TPO) oder Reduktion (TPR) kann direkt in einer Vielzahl von HT-Plattformen durchgeführt werden.^[25] FTIR-Analytik (*FTIR-imaging*) kann alternativ zur Analyse von Adsorbatspezies auch bedingt zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften herangezogen werden, wenn geeignete Sondenmoleküle zur Verfügung stehen.^[73–76] Zu den ersten sich (zur Qualitätskontrolle auch in industriellen Projekten) etablierenden, eigenständigen und kommer-

⁹ Hadamard-Transformationen oder Walsh-Hadamard-Transformationen bezeichnen eine generalisierte Klasse der Fourier-Transformationen. Weiterführend siehe *Wolfram*.^[70]

ziell erhältlichen HT-Charakterisierungstechnologien^[25] zählen die schnelle serielle Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD, μ -XRD),^[77] und HT-Technologien zur orts aufgelösten Elementaranalyse via Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -XRF).^[44, 78, 79]

2.3 Versuchsplanung, Optimierungsstrategien und Informationsmanagement

2.3.1 Motivation und Zielsetzung

Zur Katalysatoroptimierung über analytische Optimierungsmethoden, Gradientenmethoden oder numerische Optimierungsalgorithmen wird eine (stetig differenzierbare) Funktion benötigt, die das Verhalten eines Katalysators (Ausbeute, Aktivität, Selektivität, Alterungsstabilität) in Abhängigkeit seiner Struktur und seiner Komponenten beschreibt. Nach dem aktuellen Stand der Forschung sind chemische und insbesondere katalytische Prozesse nur in seltenen Ausnahmefällen oder mit hohen Einschränkungen ausreichend analytisch beschreibbar oder durch Modelle in ihrem Verhalten vollständig vorhersagbar.^[1] Über apparative HTT sind jedoch große Datensätze aus der zugrundeliegenden Antwortfläche verfügbar. Die vielversprechendste Herangehensweise für zeit-, material- und informationsoptimierte Entwicklungen ist folglich die Kombination von apparativen (HT-)Experimenten mit virtuellen Testverfahren,^[80] die auch auf hochdimensionale Parameterräume, auf Kombinationen kontinuierlicher und diskreter Variablen, bei problemspezifischen Randbedingungen und auf empirische, fehlerbehaftete Resultate angewendet werden können.^[14]

Lösungen hierfür bieten sowohl deterministische oder stochastische Verfahren, die kein Modell oder spezifische Kenntnisse der Antwortfläche erfordern, als auch Verfahren, die auf Basis der diskreten Datensätze eine Ersatzfunktion generieren können, die dann einer analytischen Optimierung zur Verfügung steht. In den Abschnitten *design* und *model* eines HTE werden apparative *stage I*- und *stage II*-Technologien mit mathematischen und statistischen Methoden (*cheminformatics/chemoinformatics*^[81] oder *chemometrics*^[82]) komplementiert. Sie dienen der experimentellen Versuchsplanung (Optimierung experimenteller Parameter, Erstellung experimenteller Designs), der Gewährleistung einer maximalen Informationsausbeute aus den erhaltenen Daten (Informationsmanagement, *data-mining*), der Visualisierung und gegebenenfalls der Modellierung und mathematischen Beschreibung chemischer Prozesse. Aufgabe dieser Verfahren ist:

- die Chance zu erhöhen, auf der Grundlage breiter Variationen neuartige funktionelle Verbindungen (Leitstrukturen) in alternativen, zuvor unbeachteten Parameterräumen zu entdecken.
- eine Einschätzung zu ermöglichen, welche Komponenten, Strukturen und experimentellen Parameter für eine Problemstellung relevant sind.

- synergistische Effekte und nichtlineare Wechselwirkungen beispielsweise zwischen verschiedenen Einsatzstoffen oder Dotierungen effizient aufzudecken und zu verfolgen.

Die Motivation der Hochdurchsatzforschung geht dabei über die Beschleunigung des Forschungsprozesses hinaus. Das Erschließen neuer Parameterräume ist an das Interesse gekoppelt, hierin gezielte Veränderungen der Materialeigenschaften als (synergistische) Funktion der Parametermodifikationen zu erkennen, um grundlegende Erkenntnisse über funktionelle Zusammenhänge (Struktur-Eigenschafts-Beziehungen QSPR, *quantitative structure property relationships*, Struktur-Aktivitäts-Beziehungen QSAR, *quantitative structure activity relationships* oder Zusammensetzungs-Aktivitäts-Beziehungen QCAR, *quantitative composition activity relationships*) zu gewinnen. Die zur Verfügung stehenden apparativen und rechnergesteuerten Methoden müssen je problemspezifisch ausgewählt, adaptiert, effektiv miteinander verknüpft und so stabil in den HT-R&D integriert werden. Bei erfolgreicher Anwendung stellt der Einsatz von Hochdurchsatztechnologien mit kombinatorischen Methoden somit die Verbindung zum rationalen Katalysatordesign dar.^[23] Mit jeder neuen Studie wird Wissen zum Teil auf Basis einer rein statistischen Grundlage generiert (*knowledge-discovery*, KD), woraus Erkenntnisse gewonnen werden können, die wiederum einem nachfolgenden rationalen, numerischen oder kombinatorischen Entwicklungsprozess zur Verfügung stehen.

Wird auch nach wie vor an der Verbesserung verfügbarer Apparaturen sowie an der technischen Erschließung neuer Aufgabenfelder für Hochdurchsatzmethoden gearbeitet, so konzentriert sich ein Forschungsschwerpunkt hier mittlerweile auf diese Fragen der effektiven Ausnutzung der bestehenden Technologien. Die Automatisierung und Parallelisierung sowie die resultierende hohe Informationsdichte stellen in Hinblick auf die experimentelle Planung und Auswertung neue Herausforderungen an die Entwickler. Um diesen zu begegnen, werden – wie auch im Bereich der apparativen Hochdurchsatztechnologien – geeignete Lösungsansätze aus anderen wissenschaftlichen Bereichen für Probleme der heterogenen Katalyse beziehungsweise der Materialentwicklung adaptiert.^[83]

Die Nutzung der komplementären Techniken stellt dabei in Abhängigkeit der Problemstellung je individuelle Ansprüche an Auswahl, Einrichtung und Betrieb einer Optimierungsmethode sowie in Abhängigkeit der Bibliotheksgeometrie an die Integration vergleichbarer Daten und eine gute Diskriminierung von validen Informationen, apparativen Fehlern (*outlier detection*) und Rauschen (*noise*). Analog zu den apparativen HTT finden hier nur selten standardisierte Technologien/Verfahren/Programme Anwendung.

2.3.2 Versuchsplanung: Experimentelles Design (DoE)

DoE (*design of experiment*) zielt darauf ab, den Informationsgehalt einer Experimentalreihe zu maximieren und gleichzeitig die benötigte Anzahl an Experimenten auf ein Minimum zu reduzieren. Eine statistische Versuchsplanung ermöglicht, die Antwortflächen für ein gestelltes Problem in großen Parameterräumen mit minimalem Zeit- und Materialaufwand darzustellen. Zugrundeliegende Regressionstechniken helfen, den Einfluss einzelner Struktur- oder Reaktionsparameter auf das zu untersuchende System zu bewerten und gegebenenfalls globale Beziehungen zwischen der Antwortfläche und den Systemparametern aufzudecken.^[80] Die Vielfalt an möglichen Designs (vollfaktoriell, teilfaktoriell, *split-plot*, d-optimal, etc.) und Auswertungsverfahren (Paretoanalyse, *clustering*-Methoden, PCA, ANOVA, etc.) für ingenieurstechnische Prozesse und die Anwendung in HTE ist Gegenstand spezialisierter Literatur.^[84, 85] Zur Anwendung, Auswertung und Visualisierung dient eine Vielzahl kommerziell erhältlicher Softwarelösungen, die den Problemen der heterogenen Katalyse angepasst werden können.^[86, 87]

DoEs haben im Bereich der Katalyse sowohl im Rahmen der Katalysatorpräparation,^[88] der kinetischen Modellierung,^[89] der Reaktionstechnik^[90] als auch der Optimierung katalytischer Reaktionsbedingungen^[91] Anwendung gefunden. Sie sind allerdings einigen Limitierungen unterworfen:

1. Viele DoE-Strategien, wie beispielsweise die Anwendung Faktorieller Designs, sind nur bei einer Simultanoptimierung von maximal fünf Parametern (und je nur wenigen Werten) sinnvoll. Eine Eingrenzung des Parameterraums kann rational, heuristisch oder auf der Grundlage vorangehender Testreihen durchgeführt werden.^[1] Statistische Versuchsplanung ermöglicht dabei eine iterative Vorgehensweise. Nach Ausführung eines vorangehenden Versuchsplans und Auswertung (etwa via PCA, *principal components analysis*) kann der betrachtete Parameterraum auf jeder Stufe reduziert, weiter aufgeschlüsselt oder um neue Elemente erweitert werden, bis detaillierte Informationen zur Fragestellung vorliegen.^[80]
2. Die Minimierung der Versuchsanzahl kann nur dann erfolgreich angewendet werden, wenn kontinuierlich zu variierende Parameter zugrundeliegen. In der Katalyse sind dies entsprechend Materialgehalte oder physikalische Parameter wie Druck und Temperatur.

So existieren Studien zur stöchiometrischen Optimierung einer Katalysatorzusammensetzung^[92] und Ansätze zur Quantifizierung experimenteller Einflüsse auf die Materialeigenschaften. Hierzu wurde eine erfolgreiche Beispielanwendung Faktorieller Designs von *Corma et al.* für die Zeolithsynthese publiziert.^[93] Gilt es diskrete Werte (Aktivmaterial oder Katalysatorträger) zu variieren, können keine quantitativen Interpolationen zugrunde gelegt werden.^[80] Mittels *split-plot*-Designs wurden indes Studien durchgeführt, die simultan die Untersuchung mehrerer Katalysatortypen bei Variation von Druck, Temperatur und Zusammensetzung ermöglichen.^[94]

Zur Untersuchung von Katalysatorzusammensetzungen finden am häufigsten flexible d-optimale Versuchspläne Anwendung.^[80] Sie erlauben, die Anzahl an Faktoren und Faktorstufen frei zu wählen, Randbedingungen zu definieren und unabhängig des Versuchsplans durchgeführte Versuche frei einzubinden. Ein Beispiel ist eine Anwendung von *Kern* und *Klimczak*, die zur Untersuchung der Desaktivierung von SCR-Katalysatoren ein 6-Komponentensystem mit 112 Versuchspunkten darstellen.^[95]

Mit dem analogen Ziel der Visualisierung eines vollständigen Parameterraums bei Minimierung der Versuchspunkte verwenden *Maier et al.* alternativ eine *kriging*-Methode.^[96] Die einem geostatistischen Verfahren entlehnte Herangehensweise erlaubt, Werte an Positionen, für die keine experimentellen Daten vorliegen, durch umliegende Messwerte zu interpolieren oder anzunähern.

2.3.3 Globale Optimierungsstrategien

Umfasst die Zielstellung die Optimierung der Zusammensetzung eines heterogenen Katalysators durch Variation von Aktivmaterialien, Additiven oder Trägern, stellen globale Suchalgorithmen die Methode der Wahl dar. Sie sind attraktiv bei:^[80]

1. sehr großen Parameterräumen,
2. nichtlinearen, synergistisch determinierten Antwortflächen,
3. komplexen katalytischen Zusammenhängen, die die Erstellung mathematischer Modelle schwierig gestalten.

Zu den globalen Optimierungsstrategien (*global optimisation strategies*), für die auch Beispielanwendungen in der heterogenen Katalyse und Chemietechnik dokumentiert wurden, gehören stochastische Methoden wie *simulated annealing* (SA), Evolutionäre Algorithmen (EA) und deren Hybridalgorithmen sowie deterministische Verfahren wie die Tabu-Suche (TS) oder Holographische Suchstrategien (HRS, *holographic research studies*).

Simulated Annealing: SA (Simuliertes Abkühlen/Ausglühen) führt einen Optimierungsprozess durch, indem es Aspekte des Abkühlungsprozesses eines Materials imitiert (Metropolis-Algorithmus). Beim Abkühlen etwa eines Metalls aus der Schmelze ordnen sich nicht immer alle Teilchen hin zu einer energetisch günstigsten Struktur. Bei langsamer Abkühlung wird ein Energieminimum erreicht. Schnelle Abkühlung hingegen kann zum Erstarren in einem energetisch ungünstigeren Zustand führen.^[97]

Die analoge Übertragung in eine kombinatorische Optimierungsstrategie definiert den thermodynamischen Zustand des abkühlenden Metalls als die Zusammensetzung eines Katalysators, die potentielle Energie als die Qualität in Hinblick einer zu optimierenden Zielfunktion. Die Veränderungen beim Abkühlen entsprechen der Auswahl zum Beispiel eines diskreten benachbarten

Systems, dessen Qualität höher oder niedriger sein kann. Die Abkühlgeschwindigkeit definiert, welcher Art und Größenordnung diese Veränderungen sind.^[80] SA bietet dabei die Möglichkeit, bei Erreichen eines Minimums dieses – je nach Geometrie der Antwortfläche – auch wieder zu verlassen.^[97] Klassisch wird dieses Verfahren in einem Schritt von einem Individuum zum Folgeindividuum durchgeführt. Es wurden aber auch Verfahren angewandt, die parallel mehrere benachbarte Kandidaten erfassen.^[98]

Beispielanwendungen im Bereich von Chemieingenieurwesen und Katalyse sind die Optimierung von Reaktoren,^[99] die Entwicklung von Reaktionsmechanismen^[100] und Kinetiken^[101] sowie die Katalysatorentwicklung selbst.^[102, 103]

Evolutionäre Algorithmen und Hybride: Evolutionäre Algorithmen (und ihre Hybride mit Techniken automatisierter Lernprozesse) sind im Bereich technischer Optimierungsverfahren weit verbreitet und auch in der Katalysatorentwicklung eine der meistangewandten Methoden. Auf ihre Verwendung wird vor dem Hintergrund der vorliegenden Dissertation in Abschnitt 3 detaillierter eingegangen.

Tabu-Suche: *Pereira et al.* zeigen die Anwendbarkeit der Tabu-Suche (TS) zur Katalysatoroptimierung.^[104] TS beschreibt allgemein einen deterministischen Algorithmus, wobei ein Parameterraum abgesucht wird, indem die benachbarten Individuen einer Lösung ausgewählt und auf ihre Qualitäten analysiert werden. Iterativ wird je die beste Lösung für den Folgeschritt ausgewählt. Mit dem Ziel, nur möglichst wenige Schritte bis zum Erreichen eines Optimums zu benötigen, werden Informationen über vorangehende Aktionen gespeichert. Eine Lauf-Liste enthält alle vorherigen Bewegungen. Eine Tabu-Liste enthält Informationen über eine definierte Anzahl der letzten klassifizierten Individuen beziehungsweise ihrer Attribute. Diese sind zur Wiederholung/Auswahl gesperrt, wodurch ein Festhängen (*cycling*) in einem lokalen Optimum verhindert wird.^[97] Es kann darüber hinaus verglichen werden, ob durch einen aktuellen Schritt ein vorangehender Optimierungsschritt hin zu einer verbesserten Lösung aufgehoben wird. Hierbei ist es außerdem möglich, einzelne schlechte Lösungen sowie Schritte zu diesen gänzlich zu blockieren.^[104]

Entwicklungen für die Katalyse – HRS, MAP: Deterministische HRS wurden für die Optimierung heterogener Katalysatoren von *Margitfalvi et al.* mit einem zusätzlichen Fokus auf eine optimale Visualisierung entwickelt.^[105] Sie basieren auf der zweidimensionalen Abbildung eines kontinuierlichen, multidimensionalen Parameterraums und wurden ergänzend für ein virtuelles Screening eingesetzt.^[106, 107]

Von *Baumes* wurde MAP (kurz für *improved MAPping*) eingeführt.^[108] MAP basiert auf einem iterativen Algorithmus, der unabhängig von automatisierten Lernprozessen arbeitet und mit dem Ziel einer abschließenden Modellierung eingesetzt wird. Dieser zeigt Bereiche des Suchraums auf, in denen Messungen nur mit mäßiger Qualität erzielt wurden und führt dort detailliertere

Messreihen durch. So wird die Ergebnisqualität in solchen Bereichen erhöht und eine Modellierung über den Suchraum kann auf qualitativ gleichwertigen Ergebnissen beruhen.

2.3.4 Informationsverarbeitende, lernende Systeme

Ein Ziel eines HTE ist es, Beziehungen zwischen den Variablen, die einen Prozess oder die Güte eines Materials beeinflussen, analysieren, erkennen und nutzen zu können. Mit Künstlichen Neuronalen Netzen (ANN, *artificial neural networks*) wurden Techniken, die ihren Ursprung in der Neuroinformatik haben, auch auf Probleme der Katalyse übertragen. ANN repräsentieren einfache Ansätze künstlicher Intelligenz. Sie sind idealerweise in der Lage, aus einer sich selbst entwickelnden Prognose gewünschte Informationen über den Prozessverlauf oder die Materialeigenschaften auszugeben.^[109]

Wie der Name impliziert, verwenden ANN ein von den Prozessen in biologischem Nervengewebe abstrahiertes Modell. Es verwendet idealisierte Neuronen, die wie ihr biologisches Vorbild (Dendriten, Zellkörper, Axon) aus drei Komponenten bestehen, denen (1) ein Eingabevektor und ein zugehöriger Gewichtsvektor, (2) eine Aktivierungsfunktion und ein zugehöriger Zustand sowie (3) eine Ausgabefunktion zugeordnet sind. Die Neuronen werden in drei verschiedene Untergruppen unterteilt, aus denen sich je einzelne Verarbeitungsebenen (*layer*) zusammensetzen:

- 1. Ebene: *input-units*, Einheiten, denen Informationen eingespeist werden
- 2.-n. Ebene: *hidden-units*, Einheiten, welche die Informationen verarbeiten
- n.-n+1. Ebene: *output-units*, Einheiten, welche die Informationen ausgeben

Neuronen einer Ebene sind mit den Neuronen der aufeinander folgenden *layer* verbunden, wobei die Verbindung individuell positiv, negativ oder neutral gewichtet werden kann. Hierin ist die Verfahrensinformation (das Wissen) eines ANN gespeichert. Durch die Veränderungen der Wichtungen können die Eingabe-Ausgabe-Beziehungen beeinflusst werden. In Umkehrung können diese dem System so vermittelt (gelehrt) werden. Vor der Anwendung wird das ANN mit Eingabe- und gegebenenfalls korrelierenden Ausgabedaten gefüttert und hieraus – durch entsprechende Lernregeln – die Gewichte generiert (Trainingsphase). In einer darauf folgenden Testphase können die Beziehungen an bekannten Zusammenhängen überprüft und gemäß dem Ergebnis erneut trainiert oder eingesetzt werden. Eine *disagreement function* kann aufgestellt werden, welche die Beziehungen zwischen erhaltenen und gesendeten Signalen und ihre Korrelation mit den Trainingsdaten erfasst.^[110]

Zusammenfassend kann das System so die Eigenschaft eines Gehirns nachahmen, sich durch Lernvorgänge selbst zu organisieren. Wie auch für viele der globalen Suchstrategien gültig, sind ANN damit für all die Anwendungen interessant, deren Probleme von komplizierten nicht-linearen Funktionen bestimmt und/oder nicht über ein mathematisches Modell zu lösen sind.

ANNs arbeiten nach einer *konnektionistischen Methode*, die komplexe oder sehr generelle Zusammenhänge durch viele einfache Operatoren nachvollziehbar darzustellen vermag. Durch iterative oder rekursive Vorgehensweise wird ermöglicht, aus den vorhandenen Ein- und Ausgangswerten die Gradienten oder Ableitungen zweiter Ordnung einer komplexen (Ersatz-)Funktion abzuschätzen. Netzarchitektur und *disagreement function* bilden die Basis der Optimierung; gängige Optimierungsmethoden sind Fehlerrückführung (*back propagation*) oder ein numerischer Levenberg-Marquardt-Algorithmus.^[110] Umfangreiche Fachliteratur beschreibt detailliert die Ursprünge, Auslegung und Anwendung von ANN^[111, 112] auch in naturwissenschaftlicher Forschung.^[113]

Im Bereich der Katalyse finden nahezu ausschließlich ANNs der so genannten *feed-forward class* Anwendung, genauer *multilayer perceptrons* (MLP), die sich je aus vollverknüpften Ebenen an *input*-, *hidden*- und *output-units* zusammensetzen.^[1, 110] Ihre Anwendungsentwicklung in Bezug auf Katalysatoren und eine exemplarische Übertragung eines MLP auf ein Katalysatorsystem zur oxidativen Dehydrierung von Propan zu Propen wird von *Holena* und *Baerns* beschrieben.^[109] Darüber hinaus sind vielfältige weitere Anwendungen von ANN publiziert, die unterstützend etwa zur Katalysatoroptimierung^[114] beziehungsweise zur Auffindung geeigneter Additive,^[8, 115] zur Untersuchung der Katalysatordeaktivierung,^[116] für mechanistische Studien,^[117] zur Modellierung der Reaktionskinetik^[118, 119] und zur Modellierung chemischer Reaktoren^[120] Anwendung gefunden haben.

In HTE werden Künstliche Neuronale Netze meist in Kombination mit weiteren Verfahren eingesetzt. Die häufigst beschriebene Anwendung findet zusammen mit Genetischen Algorithmen statt (*softcomputing*), worauf in Kapitel 3 eingegangen werden soll. Es wird alternativ aber auch über Kombinationen von ANN mit HRS^[107] und mit einer Vielzahl statistischer Verfahren zur Identifizierung von QSPR berichtet.^[121, 122] Vergleichend wurden von *Baumes* der Einsatz von ANNs und SVM (*support vector machines* – ein alternatives lernfähiges Klassifikationsverfahren/Maschinenlernverfahren) am Beispiel von Expoxidierungs- und Isomerisierungskatalysatoren betrachtet.^[108, 123]

2.3.5 Deskriptoren

Im Bereich der Organischen Chemie, Polymer- und Wirkstoffforschung können HTE erfolgreich mit einem *similar property principle* arbeiten. Definierten funktionellen Gruppen können gezielt physikochemische Eigenschaften zugewiesen werden. Grundlegende QSAR sind bekannt, so dass einfache mathematische Modelle aufgestellt werden können. Deskriptoren (relevante Charakteristika wie Dipolmomente oder molekulare Abstände) können mit funktionalem Verhalten korreliert werden, so dass selbst Einschätzungen der biologischen Wirkungen für kom-

plexe molekulare Strukturen möglich sind. Hierauf aufbauende Algorithmen erlauben, Moleküle in Abhängigkeit ihres Ähnlichkeitsmaßes *a priori* zu klassifizieren.^[1] Auf diese Weise ist es möglich, den Parameterraum eines Such- oder Optimierungsverfahrens vorab einzuschränken und den Experimenten gleichzeitig eine Bibliothek mit hoher Diversität zugrunde zu legen, um den Suchraum effizient darstellen zu können.

Wie Abschnitt 2.1.3.2 zeigt, kann dies nicht in vergleichbarer Weise auf den Parameterraum der heterogenen Katalyse übertragen werden. Multidimensionale Optimierungsprobleme mit gegebenenfalls 30 oder mehr Parametern erfordern – wie für Optimierungsprobleme – breite experimentelle Grundlagen und analoge virtuelle Techniken, um Deskriptoren oder korrelierende Merkmale zunächst überhaupt zu identifizieren.^[1]

Erste Ansätze existieren von *Corma et al.* zur Entwicklung von QSPR für Epoxidierungskatalysatoren auf Basis von Synthesedeskriptoren,^[121, 124] während von *Mirodatos* und *Schüth* erste Versuche unternommen wurden, strukturelle Deskriptoren für die katalytische Oxidation von Propen zu identifizieren.^[125, 126] Über statistische Verfahren konnten Abhängigkeiten zwischen Testergebnissen einer Katalysatorbibliothek und den physikalischen Daten ihrer Komponenten, wie dem Atomradius, der Elektronenaffinität und Oxidenthalpien aufgedeckt werden. Dies ist nach wie vor Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen^[122, 127] – auch im industriellen Rahmen^[128] – und zeigt, welche Bedeutung hierfür eine hohe Informationsdichte, große Datenbanken und die Vergleichbarkeit der Daten aus HT-R&D besitzen.^[1]

2.3.6 Datenbanktechnologien

Zur Aufdeckung von QSAR und zur Bewertung der Ergebnisse eines Optimierungsverfahrens ist es maßgeblich, die präparativen Einflüsse zu kennen oder ihren Einfluss auf das katalytische Verhalten zu erkennen. Neben der Aufzeichnung der experimentellen Resultate müssen somit auch alle verfügbaren Informationen über die Präparations- und Testbedingungen eines Individuums exakt dokumentiert und zusammengetragen werden. Aus einem Hochdurchsatzexperiment gehen pro Bibliothek demnach umfangreiche Datensätze hervor, aus denen Datenbanken aufgebaut werden müssen.^[1]

In der Literatur werden zur Datenspeicherung und -adressierung Lösungen unterschiedlicher Komplexität beschrieben. Zur Verwaltung solitärer Datensätze sind konventionelle Office-Anwendung wie MS-Excel[™] oder einfache Datenbankstrukturen auf Basis von MS-Access[™] ausreichend und durch ihren hohen Verbreitungsgrad flexibel anwendbar.^[129] Umfassendere Technologien integrieren die automatisierte Datenerfassung, Datenspeicherung, Analyse- und Visualisierungswerkzeuge in ein umfangreiches Datenmanagementsystem, wie es von *Farusseng et al.* in Form der StoCat[™] Software entwickelt wurde.^[130] In Verbindung mit industriellen Projekten

gehen die Ansprüche über wissenschaftliche Datenverarbeitung hinaus. Datenbanken müssen Funktionen der Datensicherung und -distribution erfüllen, wobei Zugangsberechtigungen und Restriktionen definiert werden. Zur Vernetzung mehrerer Partner wurde von der Arbeitsgruppe Maier ein *data warehouse*^[131] konzipiert und es stehen kommerzielle Lösungen, wie beispielsweise das von der hte AG, Heidelberg eingesetzte *myhte*[™] zur Verfügung.^[132]

Für die effektive Auswertung der erhaltenen Daten werden im Zuge eines *data mining* oder KD wiederum mathematische und statistische Ansätze, wie die vorangehend diskutierten Methoden der statistischen Versuchsplanung, globale Suchstrategien oder selbstlernende Verfahren wie ANN, Klassifizierungs- oder Kernel-Methoden sowie Entscheidungsbäume oder *self-organizing maps* eingesetzt.^[1] Eine Übersicht über die Prinzipien der gängigsten Ansätze zur Datenanalyse wurde von Böcker *et al.*^[133] sowie mit Fokus auf die heterogene Katalyse kürzlich von Rothenberg^[134] publiziert.

Auf jeder Stufe eines HTE beziehungsweise eine HT-R&D können neue Erkenntnisse gewonnen werden, die unter Umständen in einer veränderten Zielstellung resultieren. Um diesem Rechnung zu tragen, wurde von der hte AG, Heidelberg eine HT-Plattform konzipiert, deren modularer Aufbau es auf jeder Stufe eines HTE erlaubt, Einstellungen gezielt anzupassen um neue Entdeckungen zu beschleunigen.^[135] Die flexible Adaption an neue Aufgabenstellungen muss ein genereller Anspruch an alle (komplementär) angewandten Verfahren sein.

2.4 Erfolge und Entwicklungsfelder

2.4.1 Erfolgreiche Entwicklungen

Im Bereich der Katalyse sind aus den anfänglich entwickelten HTT mittlerweile sowohl breit einsetzbare apparative Lösungsansätze als auch hoch spezialisierte Forschungstechnologien hervorgegangen. Sowohl für industrielle F&E-Prozesse als auch im Bereich der chemischen Grundlagenforschung wurden umfangreiche Validierungsstudien zur Anwendbarkeit von HTT auf jeweils fachspezifische Fragestellungen durchgeführt.^[1] Gemäß den Ansprüchen hat sich der Einsatz von HTE insbesondere in zwei Fällen als sinnvoll erwiesen und zu einer signifikanten Erhöhung der F&E-Produktivität beigetragen:^[25]

HTE beschleunigen den Fortschritt von Entwicklungsprozessen der heterogenen Katalyse, wenn für Materialien und Reaktion im Hinblick auf eine rationale Entwicklung nicht ausreichend Vorwissen vorhanden ist. HTT haben hier ihren Platz gefunden und werden in ihrer Bedeutung voraussichtlich noch weiter zunehmen. Tabelle 2.1 zeigt veröffentlichte Beispiele kommerzieller Materialien, die erfolgreich aus einer vergleichbaren Anwendung von Hochdurchsatzexperimenten hervorgegangen sind. Weitere Entdeckungen – auch im akademischen Rahmen – können

Tabelle 2.1: Veröffentlichte Erfolgsbeispiele für den Einsatz von Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung.^[1, 20]

Unternehmen	Kunde	Produkt
Symyx	Agfa	Radiographie-Detektor, DirectriX
	DOW	Katalysator für Versify* Elastomere
	JSR	Polymer für elektronische Anwendungen
hte AG	BASF	heterogener Katalysator für Zwischenprodukte
Arkema		Silyl-Additiv für Anti-Fouling-Schiffsanstriche
DOW		Katalysator für asymmetrische Hydrierung
		Katalysator für Polypropylen (SHAC®)
UOP		C5-C6-Isomerisierungskatalysator
GE		Katalysator für Monomerproduktion für Polycarbonat

den Übersichtsartikeln aus Tabelle A.1 entnommen werden. Über den Einsatz in der Forschung an Katalysatoren, Elektronikanwendungen und Kunststoffen hinaus finden Hochdurchsatztechnologien dabei mittlerweile in der Entwicklung von Formulierungen für Pflanzenschutz, Kosmetika, Lacke, Waschmittel oder Klebstoffe Anwendung. Mitunter bildet hier nicht die Suche nach neuartigen Materialien selbst sondern die Optimierung neuer Herstellungsprozesse das eigentliche Anwendungsziel.^[1, 20]

Alternativ können HTE in ebensolchen weitgehend uncharakterisierten Entwicklungsfeldern eingesetzt werden, um ein tieferes Verständnis der zu untersuchenden Systeme zu fördern. In kurzer Zeit liefern sie eine breitere und konsistentere Datenbasis, die zur Entwicklung neuer oder fundierterer funktionaler Modelle sowie zur Auffindung von QSPR beiträgt. Hierfür existieren bis dato keine, den apparativen HT-Lösungen vergleichbaren, breit anwendbaren Ansätze. Inwiefern solche gefunden werden können, wie und in welcher Tiefe eine Verknüpfung kombinatorischer und rationaler Verfahrensweisen erreichbar ist, ist aktuell Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten, die für vereinzelte Systeme bereits eine prinzipielle Anwendbarkeit demonstriert haben.^[121, 122, 124, 127, 128, 136, 137]

3 Optimierungsstrategien auf Basis Genetischer Algorithmen

Stand der Wissenschaft und Technik in
Anwendung Genetischer Algorithmen auf
Problemstellungen der heterogenen
Katalyse.

3.1 Grundlagen Genetischer Algorithmen

3.1.1 Prinzip Evolutionärer Such- und Optimierungsstrategien

Als Evolutionäre Algorithmen (EA) werden rechnergestützte Verfahren bezeichnet, mit deren Hilfe in Anlehnung an das Vorbild der biologischen Evolution Lösungen für Optimierungsprobleme automatisch generiert werden können. Die Optimierung basiert hierbei auf Strategien der biologischen Evolutionstheorie, begründet in London 1859 durch *Charles R. Darwin* mit seinem Werk über die Entstehung der Arten durch natürliche Zuchtwahl.^[138] Durch zufällige Variation entstehende vorteilhafte Eigenschaften werden durch natürliche Auslese erhalten und weitergegeben.

In Übertragung auf allgemeine Optimierungsprobleme durchlaufen Datenpopulationen (Generationen) einen Evolutionsprozess zur optimalen Lösung eines vordefinierten Problems. Definiert man eine geeignete Kodierung für die generelle Struktur einer Problemlösung (vergleichbar einem aus einzelnen Genen aufgebauten Chromosom) sowie eine Zielfunktion, welche die Qualität der Lösung bewertet, können Evolutionäre Algorithmen selbstadaptiv im gegebenen Suchraum operieren. Dieser umfasst die Erzeugung einer Startpopulation an Lösungen und generiert Nachkommen mittels (zum Teil nur sehr abstrakt) der biologischen Evolution nachempfunder Techniken. Die Zielfunktion bewertet die Lösungen nach dem Prinzip des *survival of the fittest*, so dass Lösungen mit den am besten der Zielfunktion angepassten Eigenschaften die größten Überlebens- und Vermehrungschancen haben, um die Nachfolgeneration zu bilden (differentielle Reproduktion). Über mehrere Generationen hinweg entwickeln sich so iterativ aus der meist zufällig entstandenen Startpopulation immer bessere Lösungen bis hin zur optimalen oder nahezu optimalen Lösung.

Die ersten Ansätze zur Verwendung von Konzepten der biologischen Evolution wurden Mitte des letzten Jahrhunderts publiziert und sollten der Optimierung von Betriebsparametern und letztlich der Produktivitätssteigerung in Industriebetrieben dienen. Ab 1970 wurden aus diesem

zugrundeliegenden Ansatz mehrere Hauptrichtungen entwickelt, die sich durch ihre Anwendungsgebiete differenzieren:^[97]

Evolutionäre Programmierung – frühes eingeschränktes Optimierungsverfahren ohne exakte Algorithmus-Variante^[139, 140]

Evolutionäre Strategien – zugeschnitten auf Optimierungsprobleme mit kontinuierlichen Parametern (Beispiel: Mechanismen zur Selbstadaptation von Steuerungsparametern)^[141, 142]

Genetische Algorithmen – selbstadaptiv gesteuerte Systeme zur kombinatorischen Parameteroptimierung^[143, 144]

Genetische Programmierung – Optimierung von Strategien (zur Generierung leistungsfähiger Programme)^[145]

Für die Materialentwicklung sind hierunter insbesondere Genetische Algorithmen (GA) und Evolutionäre Strategien (ES) attraktiv. GA gehen auf *Holland* zurück, der sie aus Sicht lernender adaptiver Systeme betrachtete^[143] beziehungsweise auf *DeJong*, der sie erstmals für kombinatorische Optimierungsprobleme einsetzte.^[144] Einen Beitrag zu ihrer Verbreitung leistete unter anderem eine detaillierte Anwendungsbeschreibung von *Goldberg*.^[146]

3.1.2 Variable Algorithmus-Parameter

Genetische Algorithmen führen eine selbstadaptiv gesteuerte Suche im Rahmen vorgegebener Parameter durch. Ein allgemeiner Ablaufplan und die je vorab einzustellenden Optimierungsparameter sind in Abbildung 3.1 dargestellt.^[97] Nachfolgend werden diese einzeln betrachtet:

Der Suchraum und dessen Kodierung

Mit Beschreibung des zu lösenden Problems wird gleichzeitig vorgegeben, wie eine Lösung (unabhängig ihrer Güte) prinzipiell strukturiert sein sollte, somit die Menge aller möglichen Lösungen festgelegt und der Suchraum definiert.

Für alle folgenden Arbeitsschritte ist es erforderlich, die Lösungsmöglichkeiten problemspezifisch zu kodieren. Häufig erfolgt die Kodierung des Suchraums in Form eines Binärcodes, welcher einfach zu erstellen und zu manipulieren ist, oder es wird – falls die Problemstellung dies zulässt – ein *real-number encoding* gewählt. Generell existiert kein allgemeingültiges Konzept, um eine (gute) Kodierung zu finden. Es sollte lediglich beachtet werden, dass der Suchraum (die Menge möglicher Lösungskandidaten) soweit möglich unter den verwendeten Genetischen Operatoren abgeschlossen/erreichbar ist.

Im Rahmen der Kodierung ist es darüber hinaus möglich, anstelle eines korrekten Suchraumes einen einfacher strukturierten Suchraum zu wählen, der zum Beispiel auch nicht erlaubte Lösungen enthält, was im Rahmen der Bewertung zu berücksichtigen ist.

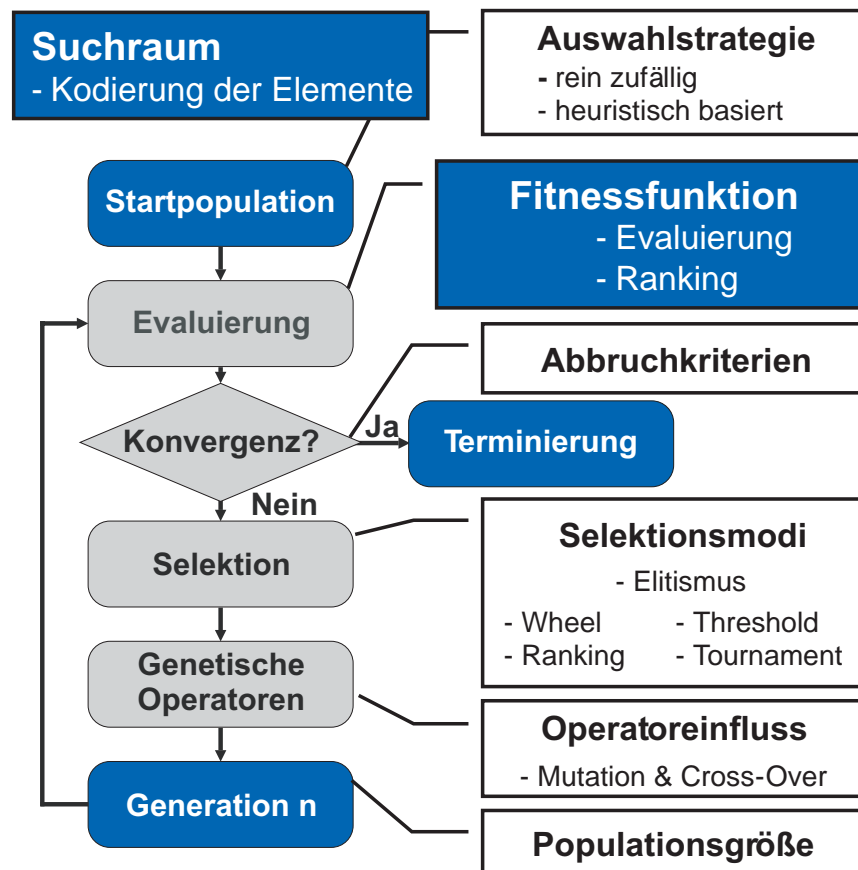


Abbildung 3.1: Iterative Struktur eines Optimierungsprozesses auf Basis Genetischer Algorithmen und relevante Parameter.^[97]

Die Startpopulation: Aus den Elementen des Suchraums wird eine zufällige Teilmenge zur Bildung der Startpopulation ausgewählt, wobei sich über einfache Heuristik Anfangsqualität und Diversität der Population beeinflussen lassen. Je nach Zielsetzung kann ein breiter Raum durchsucht oder schnell die Optimierung gezielt innerhalb eines kleinen Bereiches des Suchraums begonnen werden. Festzulegen sind Auswahlverfahren und Populationsgröße.

Die Zielfunktion – die Bewertung der Fitness: Die Zielfunktion ordnet jedem Element des Suchraums eine Bewertung entsprechend dessen Güte zur Lösung des Problems zu. Hat man den Suchraum so definiert, dass dieser auch inkorrekte Lösungen enthält, muss die Zielfunktion um einen Bestrafungsterm oder entsprechende Nebenbedingungen erweitert werden.

Erfordert das Problem die Optimierung mehrerer Kriterien (Mehrkriterienoptimierung: zum Beispiel Kosten, Zeit, Funktion), müssen mit k Optimierungskriterien auch k Zielfunktionen berücksichtigt werden. In diesem Fall gibt es mehrere alternative Herangehensweisen:

1. Zum einen können alle k Zielfunktionen zu einer Gesamtzielfunktion zusammengefasst werden, indem eine Summe über alle Einzelkriterien gebildet wird:

$$F = D_1 \cdot f_1 + D_2 \cdot f_2 + D_3 \cdot f_3 + \dots + D_k \cdot f_k \quad (3.1)$$

mit F Gesamtzielfunktion
 D_i Gewichtungsfaktoren
 f_i Zielfunktionen der einzelnen Kriterien

Über entsprechende Wichtungsfaktoren kann der Einfluss einzelner Kriterien auf die Gesamtbewertung beeinflusst werden.

2. Zum anderen besteht die Möglichkeit, nach so genannten *pareto-optimalen* Lösungen zu suchen. Zur Menge pareto-optimaler Lösungen eines Suchraumes zählt eine Lösung dann, wenn es innerhalb des Suchraumes keine weitere Lösung gibt, die für alle k Zielfunktionen mindestens gleichgute Werte und für eine Zielfunktion einen besseren Wert liefert. Anschaulich bedeutet dies, dass der Wert keiner Zielfunktion verbessert werden kann, ohne den Wert einer anderen zu verschlechtern. Abbildung 3.2 zeigt exemplarisch die pareto-optimalen Lösungen einer Zweikriterienoptimierung für zwei Fälle: Im ersten Fall (Abbildung 3.2a) entsprechen die pareto-optimalen Lösungen genau dem oberen Rand des grau markierten Lösungsbereichs. Fall zwei (Abbildung 3.2b) zeigt, dass je nach Lage der Lösungskandidaten die pareto-optimale Lösung auch eindeutig bestimmt sein kann.

Ist man nicht an einer umfassenden Lösung interessiert, ist es zudem immer möglich, jedes Kriterium einzeln zu optimieren und eine Elterngeneration entsprechend in n Folgegenerationen aufzuspalten.

Selektion: Lösungen zur Erzeugung der Nachfolgegeneration herangezogen werden. Möglichkeiten bieten die Festlegung einer Auswahlwahrscheinlichkeit entsprechend ihrer Güte, eine minimal zu erreichende Qualitätsmarke oder die Auswahl einer definierten Anzahl der besten Lösungen.

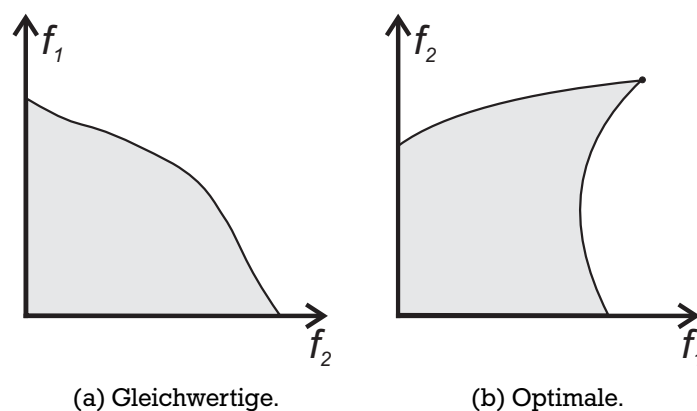


Abbildung 3.2: Ermittlung pareto-optimaler Lösungen.^[97]

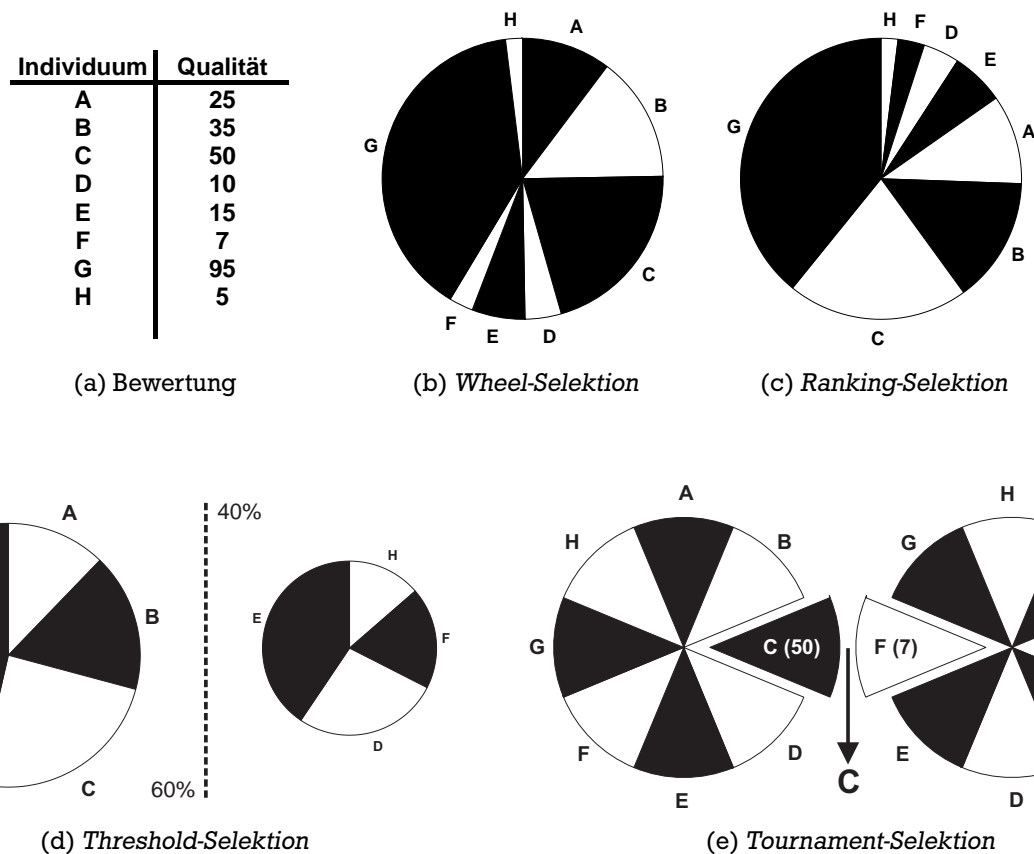


Abbildung 3.3: Potentielle Modi der Selektion einer exemplarisch bewerteten Generation (Individuen A-H adaptiert von Pereira et al.^[104]) – die Anteile der "Glücksräder" repräsentieren die resultierenden Auswahlwahrscheinlichkeiten der Individuen.

Abbildung 3.3 skizziert eine Auswahl der gängigsten Selektionsmodalitäten. Diese sind:

Roulette Wheel-Selektion oder **Glücksradauswahl** – Die relative Fitness der Individuen wird als Auswahlwahrscheinlichkeit interpretiert (fitnessproportionale Selektion).

Ranking-Selektion oder **Rangauswahl** – Die Individuen werden nach ihrer Fitness absteigend sortiert, so dass jedes Individuum einen Rang in der Population erhält, welchem eine vordefinierte Auswahlwahrscheinlichkeit zugewiesen ist.

Threshold-Selektion oder **Schwellenselektion** – Nur ein definierter Prozentsatz von Individuen unterhalb einer Schwelle wird zur Bildung der nächsten Generation zugelassen. Dementsprechend werden die Individuen unter und über der Schwelle zufällig ausgewählt.

Tournament-Selektion oder **Turnierauswahl** – Für die Auswahl eines Individuums werden n_T Individuen (n_T bezeichnet die Turniergröße) zufällig aus der Population gezogen (mit oder ohne Zurücklegen, Auswahl ohne Berücksichtigung der Fitness). Die Individuen tragen ein Turnier aus, das Individuum mit höherer Qualität gewinnt.

Zusätzlich kann ein Selektionsdruck auf die Population ausgeübt werden: Zur Auswahl wird hierfür ein so genannter *Elitism*-Operator herangezogen, der sicherstellt, dass eine gewisse An-

zahl der Besten auf jeden Fall zur Bildung der Folgegeneration ausgewählt wird.^[104] Am häufigsten wird hierbei eine zeitabhängige Strategie angewendet.^[97, 104]

- geringer Selektionsdruck in früheren Generationen
- höherer Selektionsdruck in späteren Generationen

So ist zuerst eine gute Durchforstung des Suchraums und anschließend die gezielte Ausbeutung der erfolgversprechendsten Regionen möglich. Der Selektionsdruck wird über eine Skalierung der Fitnessfunktion oder über die Parameter des Selektionsverfahrens gesteuert.

Generell gilt es, neben der Wahl des Selektionsmodus und der Einstellung eines Selektionsdrucks problemspezifisch noch verschiedene weitere strategische Entscheidungen zu treffen, die Auswirkungen auch auf andere Bereiche des Evolutionären Algorithmus haben. Diese sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Operatoren: Auf einen Teil der im Rahmen der Selektion ausgewählten Individuen (allgemein als Zwischenpopulation bezeichnet) werden Genetische Operatoren angewandt, um neben der Reproduktion der Elterngeneration Varianten und Rekombinationen der bestehenden Lösungskandidaten zu erzeugen (siehe Abbildung 3.4).

Die Operatoren können wie folgt nach der Zahl der benötigten Eltern eingeteilt werden:

Ein-Erzeuger-Operatoren

- Standardmutation – Austausch der Ausprägung eines Gens
- Permutation – Austausch der Ausprägungen mehrerer Gene eines Chromosoms (Mischen, Verschieben, Invertieren)
- Modifikation – Austausch des Wertes eines Gens

Tabelle 3.1: Begriffspaare zur Charakterisierung unterschiedlicher Selektionsverfahren beziehungsweise -strategien.^[97]

statisch	Auswahlwahrscheinlichkeiten bleiben konstant.
dynamisch	Auswahlwahrscheinlichkeiten ändern sich.
auslöschend (<i>extinctive</i>)	Auswahlwahrscheinlichkeiten dürfen 0 sein.
erhaltend (<i>preservative</i>)	Alle Auswahlwahrscheinlichkeiten müssen positiv sein.
rein	Individuen dürfen nur in einer Generation Nachkommen haben.
unrein	Individuen dürfen in mehreren Generationen Nachkommen haben.
rechts	Alle Individuen einer Population dürfen sich vermehren.
links	Die besten Individuen einer Population dürfen sich nicht vermehren (um vorzeitige Konvergenz zu vermeiden).
<i>generational</i>	Die Elternmenge ist fest, bis alle Nachkommen erzeugt sind.
<i>on the fly</i>	Erzeugte Nachkommen ersetzen unmittelbar ihre Eltern.

Zwei-Eltern-Operatoren (Rekombination)

- *one-point-crossover* – Bestimmen eines zufälligen Schnittpunktes und Austausch der Gensequenzen auf einer Seite des Schnittpunktes
- *two-point-crossover* – Bestimmen zweier zufälliger Schnittpunkte und Austausch der Gensequenzen zwischen den Schnittpunkten
- *n-point-crossover* – Bestimmen von n zufälligen Schnittpunkten und abwechselndes Austauschen/Nicht-Austauschen der Gensequenzen zwischen zwei aufeinander folgenden Schnittpunkten
- *uniform-crossover* – für jedes Gen wird einzeln bestimmt, ob es ausgetauscht wird oder nicht
- Kantenrekombination – *n-point-crossover* unter Permutationserhalt

Mehr-Eltern-Operatoren

- Variationen von Mutation, Modifikation und *crossover* für drei oder mehr Eltern, komplex und selten

Die Einsatzmöglichkeiten der Operatoren richten sich nach der Art der Kodierung. Es gilt, die geeigneten Operatoren und ihre entsprechenden Auftrittswahrscheinlichkeiten festzulegen.

Zufallsgeneratoren: Die Imitation des biologischen Selektionsprozesses sowie der Genetischen Operatoren erfordert die Einbindung von Zufallsexperimenten in die Softwareroutinen des Evolutionären Algorithmus. Mathematisch beschreiben wahre Zufallsprozesse oder -experimente definierte sich wiederholende, gleichwertige und voneinander unabhängige Abläufe, deren jeweiliger Ausgang keinem deterministischen Muster folgt.¹ Eine ideale Zufallszahlenfolge existiert dann (Komplexitätstheorie), wenn eine Zahlenfolge sich nicht mit einer kürzeren Zei-

¹ Zur Bewertung eines Zufallsexperimentes spielt es dabei grundlegend keine Rolle, ob der Ausgang prinzipiell nicht vorhergesagt werden kann, Prozesse eine zu hohe Komplexität aufweisen oder erforderliche Kenntnisse über den Prozess fehlen.

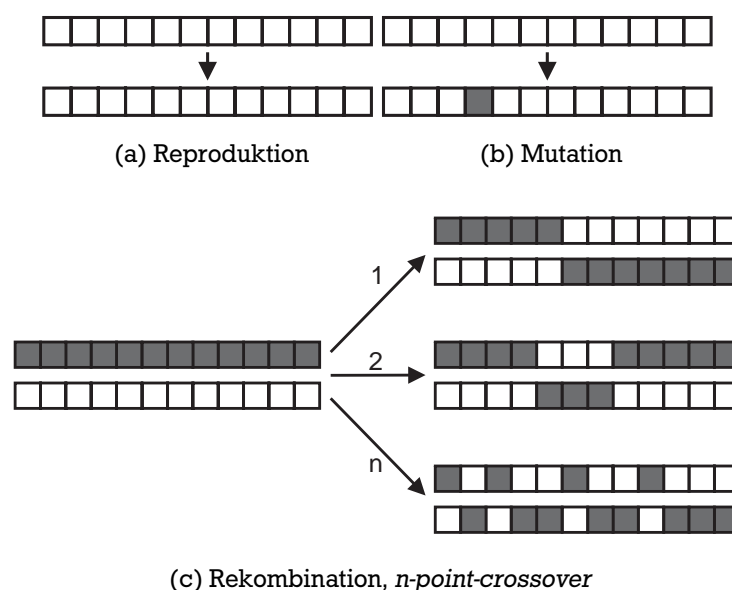


Abbildung 3.4: Genetische Operatoren (adaptiert von Kirsten et al.^[147]).

chensequenz beschreiben lässt. Zur Nutzung muss der Ergebnisraum, die Zusammenfassung aller möglichen Ausgänge (Ergebnisse) eines Zufallsexperimentes, vollständig bekannt sein und ein vorhersehbares Langzeitverhalten (Statistische Regularität) existieren. Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung (stetig oder diskret) ordnet den möglichen Zufallsergebnissen ihre Auftretswahrscheinlichkeiten zu. Für viele Anwendungen ist hierbei insbesondere eine Laplace- beziehungsweise Gleichverteilung interessant, die jedem Elementarereignis exakt dieselbe Wahrscheinlichkeit zuordnet und bei der die Ergebnisse eines Ereignisraumes statistisch völlig unabhängig voneinander sind.

Bereits in den Anfängen der elektronischen Datenverarbeitung zeigte sich ein hoher Bedarf an der Integration zufälliger Ereignisse etwa zur Stichprobenerhebung, für Simulationen und Modellierungen sowie zur Datenchiffrierung. Die Integration von Zufall in ein Programm ist jedoch nicht trivial, denn dem nicht-deterministischen Konzept von Zufallsprozessen steht die Funktionsweise eines Computers gegenüber, der ausschließlich seiner Programmierung folgt und somit vollkommen vorhersehbar operiert.

Um dennoch einem Programm Zufallszahlen zugänglich zu machen, existieren zwei Ansätze:^[148]

1. Ein Weg ist der Einsatz von Pseudo-Zufallszahl-Generatoren (*pseudo-random number generators*, PRNGs). Einem PRNG liegen deterministische Algorithmen zugrunde, welche über mathematische Funktionen oder aus vorgefertigten Tabellen Zahlenreihen erzeugen, die scheinbar zufällig sind. Ein Beispiel eines PRNG sind Linearkongruenz-Methoden.
2. Eine Alternative stellen Generatoren realer Zufallszahlen (*true random number generators*, TRNGs) dar. Die Erzeugung tatsächlicher Zufallszahlen erfolgt hierbei, indem man Rechnern erlaubt, aktuelle Messdaten komplexer physikalischer Phänomene in Zahlenreihen umzuwandeln. Als Quellen dienen beispielsweise radioaktiver Zerfall (HotBits, Fourmilab, Schweiz^[149]), atmosphärisches Rauschen (RANDOM.ORG, Trinity College, Dublin^[148]) oder Aufnahmen von Lavalampen (Lavarand Generator, ehemals Silicon Graphics, Sunnyvale^[150]).

Tabelle 3.2 fasst Vor- und Nachteile der beiden Verfahren zusammen. Für praktische Zwecke ist vollständige Zufälligkeit weder erreichbar noch nötig. Es genügt, wenn die Pseudo-Zufallszahlen statistische Tests in Abhängigkeit der Zielstellung bestehen. PRNG hoher Qua-

Tabelle 3.2: Vor- und Nachteile von Pseudo-Zufallszahlen (PRNG) und realen Zufallszahlen (TRNG).^[148]

	PRNG	TRNG
Effizienz	hoch	gering
Determinismus	deterministisch reproduzierbar	nicht deterministisch nicht reproduzierbar
Periodizität	periodisch	aperiodisch

lität sind in vielen Fällen völlig ausreichend und werden aufgrund des schnellen Zugangs zu (Pseudo-)Zufallszahlen und der reproduzierbaren Anwendung etwa für Modellierungen eingesetzt. Nahezu jede Programmiersprache verfügt über einen entsprechenden PRNG-Befehl. Der Einsatz von PRNG birgt jedoch stets das Risiko, dass ein Ergebnis in Bezug auf eine zu erwartende Wahrscheinlichkeitsverteilung abweicht und aufgrund periodischer Wiederholungen unerwünschte Muster liefert.

Abbruchkriterien: Der Optimierungsprozess kann abgebrochen beziehungsweise beendet werden, wenn:

1. eine definierte Anzahl an Generationen erzeugt wurde,
2. eine genügend gute Lösung gefunden wurde,
3. die Population konvergiert, sich Folgegenerationen also nicht mehr (oder nur noch geringfügig) von den vorangehenden Generationen unterscheiden.

Die Diversität der untersuchten Generationen geht mit der Geschwindigkeit zurück, mit der die Individuen einer Population konvergieren. Schnelligkeit der Optimierung und Erhalt der Diversität sind Kriterien, die über Auswahl und Einstellung der Algorithmus-Parameter bestimmt werden.

3.1.3 Unterscheidung Evolutionärer Strategien

Evolutionäre Strategien (ES) wurden von *Rechenberg* eingeführt und weiterentwickelt.^[141, 142] Sie verzeichneten eine parallele Entwicklung zu den Genetischen Algorithmen und verwenden analoge Strategieelemente und Operatoren. Hauptunterschied ist die zugrundeliegende Kodierung der Individuen. Für GA hängt die Auswahl der passenden Repräsentation stark von der Art der Problemstellung ab. Es werden Chromosome verwendet, denen meist eine (binäre) Kodierung zugrundeliegt. In ES werden Individuen generell durch einen Vektor reeller Zahlen und die entsprechenden Populationen durch eine Menge solcher Vektoren dargestellt.^[151] Ihre separate Betrachtung ist jedoch hauptsächlich geographisch – in Bezug auf die parallele Entwicklung in Europa und den USA – bedingt.^[152] Durch zahlreiche Varianten Genetischer Algorithmen und Evolutionärer Strategien kann zum Teil keine klare Abgrenzung der beiden Verfahren mehr erfolgen.

3.2 Genetische Algorithmen in der Katalysator- und Materialforschung

3.2.1 Vorteilhafte Strategieelemente

Genetische Algorithmen stellen stochastische Suchstrategien dar, wobei unzureichende Kenntnisse über die Antwortfläche oder deren Gradienten durch die Integration von Zufallsexperi-

menten kompensiert werden. Die wesentlichen Strategieelemente sind:^[97]

Zufallselemente Genetische Operatoren integrieren im Verlauf des Verfahrens immer neue Lösungsstrukturen. Dies garantiert ein breites, nicht-deterministisches Abrastern des Suchraums (*exploration*).

Informationserhalt und -austausch Über die Generationen wird – mittels der Selektionsoperatoren – auf Lösungen erfolversprechender Regionen des Suchraumes fokussiert (*exploitation*).

Wenn Gebiete in der Materialentwicklung nur unzureichend verstanden oder durch mathematische oder modellierungsbasierte Beschränkungen limitiert sind, ist die Verwendung Genetischer Algorithmen attraktiv:^[97, 110]

- Ohne ein Kenntnis der Optimierungsfunktion oder Ansprüche an ihr Verhalten (Stetigkeit, Differenzierbarkeit) können schnell brauchbare Lösungen auch ohne eine tiefgehende Problemanalyse identifiziert werden.
- Kontinuierliche sowie diskrete Variablen können in gleicher Weise über die Genetischen Operatoren (Mutation, *crossover*) variiert werden. In Bezug auf die Katalysatorentwicklung sind so einzelne Komponenten, ihr Gehalt oder Mess- und Präparationsbedingungen in gleicher Weise veränderbar.
- Die Generationen eines GA können direkt den Bibliotheken einer HT-Plattform zugeordnet werden. Pro Iteration stehen den Selektions- und Genetischen Operatoren alle Individuen zur Verfügung, weshalb mehrere Lösungswege zu einem Optimum parallel verfolgt werden können.
- Die Zusammensetzung der Startpopulation bestimmt den Fortschritt eines Genetischen Algorithmus und dessen Richtung nur bedingt. Durch die Zufallsoperationen ist das Verfahren in der Lage, sich lokalen Optima zu entziehen und (sofern durch die generelle Lösungsdefinition erlaubt) Parameterräume eigenständig zu erweitern.
- Im Gegensatz etwa zu ANN ist kein vorangehendes Training eines Genetischen Algorithmus erforderlich. GA können rein heuristisch eingerichtet werden. Ihr Erfolg und ihre Fortschrittsgeschwindigkeit hängen jedoch stark von den einzustellenden Parametern ab.

Genetische Algorithmen sind entsprechend in ihrer Anwendung um ein Vielfaches weniger anspruchsvoll und damit flexibler einzusetzen als vergleichbare Optimierungsstrategien oder DoE. Die Arbeitsschritte der Algorithmen basieren direkt auf einfachen Grundoperationen, sind einfach zu realisieren und in bestehende Softwareumgebungen zu implementieren. Studien zeigen, dass GA schon in frühen Generation die Tendenzen zum Erreichen des Optimums beziehungsweise dessen Zusammensetzung aufzeigen. Solange kein stark isoliertes Optimum vorliegt, sind sie treffsicher und besitzen eine hohe Fehlertoleranz. Im Gegensatz zu analytischen oder Gradientenverfahren liefern GA allerdings aufgrund ihrer diskreten Lösungsvorgaben dabei mitunter nur Näherungen der optimalen Lösung. Von dieser ausgehend sind gegebenenfalls weitere Optimierungsschritte mit höherer Auflösung oder (falls möglich) analytischen Verfahren erforderlich.^[110]

Die nicht-deterministische Vorgehensweise erlaubt vorab keine Aussage über die Anzahl an Generationen oder die Art der Lösung. Die Zielstellung eines GA ist so eine möglichst geringe Anzahl an Iterationen bis zu Konvergenz am globalen Optimum. Eine hohe Konvergenz sollte dabei mit dem Erhalt der Diversität der Populationen einhergehen, um lokale Optima zu vermeiden. Die Auslegung eines GA bietet dabei eine große Anzahl an Parameter-Freiheitsgraden, die eine gezielte Anpassung an die spezifische Problemstellung erfordern (siehe Abschnitt 3.2.4).

Für Genetische Algorithmen ist in den vergangenen Jahren eine Vielzahl an Machbarkeitsstudien ihres Einsatzes als *stand-alone*-Optimierungsprozedur oder in Hybridisierung mit *data-mining*- und *knowledge-discovery*-Ansätzen sowohl in realen als auch in virtuellen Testsystemen beschrieben worden. Eine geringere Anzahl an Publikationen beschreibt die tatsächliche Anwendung auf forschungsrelevante Problemstellungen. Kaum wird dabei jedoch der effektiven Datenintegration – der Schnittstelle zwischen apparativer und komplementärer Technik – sowie Mehrkriterienoptimierungen (*multi-objective optimisations*) zur gezielten Entwicklung von Katalysatoren mit mehreren, wirtschaftlich motivierten Ansprüchen und im Rahmen definierter Randbedingungen Beachtung geschenkt.

3.2.2 Anwendung auf Evolutionären Algorithmen basierender Verfahren

Genetische Algorithmen (sowie Evolutionäre Algorithmen allgemein) haben sich für Optimierungsprozesse insbesondere im Ingenieurbereich und Verkehrswesen etabliert und dienen zur Prognose finanzwirtschaftlicher Daten.^[97] Seit etwa 20 Jahren existiert daneben ein großes Interesse am Einsatz von GA für Anwendungen in allen Bereichen chemischer Entwicklungs- und Analysenprozesse. Ein Schwerpunkt liegt im Bereich der analytischen Chemie auf der Wellenlängenselektion. Über die gängigsten Integrationen wird von *Leardi* ein Überblick gegeben.^[153] In der Chemietechnik ist ihr Einsatz unter anderem zur Projektierung von Reaktoren^[154] oder zur Mehrkriterienoptimierung von Prozessparametern^[155] beschrieben. In der Polymerforschung ist der Einsatz von GA im Rahmen eines *computer-aided molecular design* (CAMD) für Polymere^[156] oder für leitfähige Polymere beschrieben.^[157, 158] GA in der kombinatorischen Wirkstoffforschung fanden vor allem zur Mehrkriterien-Optimierung (*multiobjective genetic algorithm*) Anwendung, um effiziente Bibliotheksdesigns zu erstellen.^[159, 160]

Erste Anwendungen für den Einsatz Genetischer Algorithmen im Bereich der Katalysatorentwicklung wurden am ACA von *Bearns* und Mitarbeitern entwickelt und patentiert.^[161–163] Die jeweiligen Optimierungsverfahren verwenden Genetische Algorithmen (zum Teil in Verbindung mit Evolutionären Strategien), um eine optimale Materialauswahl und -zusammensetzung eines Katalysators für eine gegebene Reaktion zu finden. Ab dem Jahr 2000 wurde die Entwicklung von Mischoxidkatalysatoren für die Oxidative Dehydrierung von Propan (ODP) als Modellreak-

tion untersucht.^[7, 164] Eine Zielstellung beschrieb Katalysatoren, für deren Aufbau bis zu acht heuristisch gewählte Element-*Precursor* zur Verfügung standen. In einem ersten Schritt wurden geeignete Algorithmus-Parameter (Populationsgröße, Operatoren) über eine hypothetische Beispielloptimierung bestimmt. Aufbauend auf den erzielten Ergebnissen wurde die Evolution der Mischoxide bezüglich der gelieferten Ausbeute an Propen über fünf Generationen verfolgt. Abschließend wurden die besten Katalysatorzusammensetzungen ($Y_{max}(C_3H_6) = 9\%$) detaillierter charakterisiert.^[165] Die aus dem Optimierungsverfahren erzielten Datensätze wurden schließlich statistischen Analysenverfahren unterzogen und die Eignung Genetischer Algorithmen als Voruntersuchung zu Modellierungen diskutiert, wenn dies erlaubt, vorab modellrelevante Parameter zu identifizieren.^[166]

Dieser Integrationsansatz für Genetische Algorithmen wurde in den folgenden Jahren für weitergehende Studien an Katalysatoren zur ODP^[167] und zur Oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethylen^[168] (ODHE) eingesetzt. Darüber hinaus wurden Niedertemperaturoxidationskatalysatoren für die Totaloxidation von Propan optimiert.^[169] Ein weiteres Einsatzgebiet stellt die Suche nach Katalysatoren für die Wassergas-Shift-Reaktion (WGSR) dar.^[11] Die Katalysatoren des Suchraums konnten aus vier möglichen Trägermaterialien, elf Hauptkomponenten, vier Edelmetallen und vier Promotoren aufgebaut werden, die heuristisch ausgewählt wurden. Mit einer vorgegebenen Maximalzahl an Komponenten je Gruppe und vorgegebenen Gewichtsanteilen wurden heuristische Randbedingungen integriert. Resultierende Ergebnisse gaben bekannte Materialien und Zusammenhänge wieder. Eine iterative Ausführung des Verfahrens bot die Möglichkeit, in einem nachfolgenden Optimierungsprozess die Komponentenauswahl einzuschränken, zu verändern und weitere Randbedingungen (wie hier mit Vorgaben für einen Maximalgehalt an Cu) aufzustellen, um gezielt nach neuen Materialien zu suchen. Aktuell wurde ein Genetischer Algorithmus zur Erstellung von Katalysatorbibliotheken für die Umsetzung von Methan und Ammoniak zu Blausäure (HCN) eingesetzt,^[170] wobei über sieben Generationen gängige Aktivmaterialien bestätigt und promotierende Additive identifiziert sowie die strukturellen Zusammenhänge mit statistischen Auswertungsverfahren analysiert werden konnten.

Am Instituto de Tecnología Química de Valencia nutzten *Corma et al.* Genetische Algorithmen bei der Entwicklung von Katalysatoren zur Paraffin-Isomerisierung.^[171] Ein Ansatz führte zu aktiven, selektiven Katalysatoren mit erhöhter Resistenz gegenüber Wasser und schwefelhaltigen Komponenten.^[49] Zur Katalysatorentwicklung wurden heuristisch gewählte Trägermaterialien, *Precursor*-Materialien zur Generierung acider Zentren sowie Promotoren additiv zu Platin über drei Generationen variiert. Bei Übertragung der Ergebnisse in eine Pilotanlage war das ermittelte Verhalten reproduzierbar und die Katalysatoren erwiesen sich als stabil. In nachfolgenden Studien wurden die physikochemischen Eigenschaften der identifizierten Katalysatoren

evaluiert und einzelne Formulierungen im Rahmen eines Faktoriellen Designs untersucht, um Aussagen über die strukturellen Zusammenhänge zu treffen.^[172]

Maier, Jacobs und Mitarbeiter untersuchten kombinatorische Bibliotheken von Sol-Gel-Katalysatoren auf ihre Qualität zur partiellen Oxidation von *iso*-Butan zu Methacrolein.^[50] Interessante Kombinationen wurden manuell selektiert und eine vollständige Gradientenbibliothek ihrer Zusammensetzung betrachtet. Ein Mo-V-Sb-Mischoxid konnte als bester Katalysator identifiziert werden. Eine nachfolgende Studie von Jacobs *et al.* setzte GA ein, um eine weitere Verbesserung dieses Materials durch Dotierung mit bis zu acht ausgewählten promotierenden Elementen zu erzielen.^[9] Signifikant bessere Katalysatoren wurden aufskaliert und im Labormaßstab getestet.

Eine kombinatorische Suche nach geeigneten edelmetallfreien CO-Oxidationskatalysatoren wurde von Maier *et al.* durchgeführt, die CoO_x-basierte amorphe Mischoxide (AMM) aus Sol-Gel-Synthesen identifizierte.^[173] Mit gleicher Zielstellung wurde auch ein Verfahren entwickelt, das Genetischen Algorithmen beziehungsweise Evolutionären Strategien entlehnt ist.^[147] Im Gegensatz zu vorangehend beschriebenen Methoden wurde der Suchraum zur Evaluierung nicht durch die alleinige Verwendung literaturrelevanter Komponenten eingeschränkt. Vorläuferverbindungen (*precursor*) für 60 Dotierelemente eines titanoxidbasierten AMM konnten integriert werden. Es wurde eine vergleichsweise hohe Populationsgröße von 529 Individuen betrachtet, wobei für die Startpopulation nur 60 Individuen ausgewählt wurden. Die verbleibenden Individuen konnten über ein Monte-Carlo-Verfahren aus diesen 60 Zusammensetzungen entwickelt werden, wofür ausschließlich einige Vorgaben über die Elementverteilung getroffen wurden. Die Evolution wurde über drei Generationen verfolgt und abschließend *kriging*-Methoden eingesetzt, um die globalen Optima ausgehend von der identifizierten Näherung zu finden.

Neben GA, ES und ANN wurden aktuell auch erste Einsätze der Genetischen Programmierung (GP) im Bereich des HTE und der heterogenen Katalyse diskutiert. Baumes *et al.* beschreiben ein Optimierungsverfahren, das die komplexe Struktur der HT-Datengewinnung und -verarbeitung nutzt, um Bezüge zwischen den Optimierungsalgorithmen, den apparativen HTT und der Datenbankstruktur zu generieren.^[174]

3.2.3 Anwendungen von Hybridalgorithmen

Zur Beschleunigung einer Optimierung und zur Auffindung funktionaler Beziehungen werden GA im Rahmen des so genannten *soft computing* eingesetzt. Es fasst drei Fachgebiete der Informationsverarbeitung zusammen, denen gemeinsam ist, dass sie Mechanismen biologischer Problemlösungsstrategien für mathematische oder ingenieurstechnische Fragestellungen nutzbar machen.^[97]

soft computing = Künstliche Neuronale Netze (ANN)
+ Evolutionäre Algorithmen (EA)
+ Fuzzy-Systeme (FS)

Für Forschungsprojekte im Bereich der Katalysatorentwicklung ist dabei aktuell insbesondere die Kombination der unterschiedlichen Ansatzrichtungen der GA und ANN von Bedeutung. Es werden vier Strategien einer synergistischen Integration der beiden Verfahren diskutiert.^[10, 110]

1. Einsatz von GA zum Training eines ANN.
2. Einsatz eines ANN als Klassifizierungswerkzeug in einem virtuellen Zwischenschritt.
3. Einsatz von GA zum Auffinden des Optimums einer Ersatzfunktion des ANN.
4. Einsatz von ANN zur Simulation experimenteller Daten bei der Einrichtung eines GA.

Hinzu kommen Hybridisierungen von ANN und GA mit weiteren Optimierungsmethoden^[175, 176] und die Integration in industrielle Arbeitsabläufe, wie von *Ohrenberg et al.* für die Bayer Technology Services GmbH vorgestellt.^[177]

Ein Beispiel für Ansatz (1) wurde zur Parametereinstellung eines Drei-Wege-Katalysators publiziert.^[178] Im Rahmen einer Hybrid-Modellierungstechnik imitierte ein ANN die Reaktionskinetik eines Modells. Ein GA wurde zum Training des ANN eingesetzt, um die unzureichende Kenntnis der realen Abläufe zu kompensieren.

Daten der ersten drei Generationen des von *Bearns et al.* eingesetzten GA zur Optimierung von ODHE-Katalysatoren^[168] wurden von *Corma et al.* zum Training eines ANN verwendet.^[179] Dieses konnte das Verhalten der Folgegenerationen vorhersagen. Zur Beschleunigung eines Optimierungsverfahrens wurde darauf aufbauend der Einsatz eines trainierten ANN zur Klassifizierung einer durch ein Evolutionäres Verfahren (GA, ES) ausgewählten Generation vorgestellt.^[10, 180] Ansatz (2) ermöglicht, vorab Lösungen aus dem Optimierungsprozess zu entfernen, die potentiell keinen Optimierungsfortschritt bringen (*virtual prescreening*, ANN-Filter), damit die Anzahl an nötigen Experimenten zu reduzieren und die Konvergenzgeschwindigkeit zu erhöhen. Der Einsatz des Verfahrens und weitere statistische Auswertungsaspekte wurden anhand der Entwicklung von WGS-R-Katalysatoren^[181] und Olefin-Epoxidierungskatalysatoren aufgezeigt.^[182]

Eine ähnliche Strategie schlagen *Mirodatos et al.*^[183, 184] vor, indem sie anstelle des ANN *data-mining*-Techniken einsetzen, wie sie von *Goldberg*^[146] beschrieben wurden. Auch diese, als KD-GA (*knowledge discovery in genetic algorithms*) bezeichneten Verfahren, extrahieren gewonnene Erkenntnisse aus dem Verlauf eines GA und verwenden sie für ein *virtual prescreening*.

Häufig Anwendung findet ebenfalls Ansatz (3), der etwa von *Cuncari et al.* zur Modellierung eines Katalysators zur Ammonoxidation von Propan beziehungsweise zur Erzielung höhe-

rer Acrylonitril-Ausbeuten verwendet wurde.^[185] ANN wurden eingesetzt, um die Beziehung zwischen sechs variablen Komponenten des Katalysators und dessen Aktivität und Selektivität aufzuzeigen. Trainiert mit experimentellen Ergebnissen oder, wie hierbei durchgeführt mit Literaturdaten validiert und getestet, kann das ANN verwendet werden, um neue Katalysatoren auf ihre potentielle Acrylonitril-Ausbeute zu testen. Die Optimierung der ausgegebenen Datensätze mit Genetischen Algorithmen erlaubt eine vollständig virtuelle Optimierungsprozedur, selbst basierend auf nur kleinen Trainingsdatensätzen. Ähnliche Strategien wurden von *Yamada et al.* zur Optimierung von Cu/Zn/Al-Katalysatoren für die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol^[186–188] und von *Nandi et al.* für die Optimierung der Prozessvariablen für die TS-1-katalysierte Hydroxylierung von Benzol zu Phenol eingesetzt.^[189] In beiden Fällen bestätigten experimentelle Daten das virtuelle Verfahren.

Alternativ zum Einsatz von GA ist hier gegebenenfalls auch der Einsatz von Gradientenverfahren möglich, die anstelle der Näherungslösung das anzunehmende absolute globale Optimum erreichen. Dies wurde von *Bearns et al.* exemplarisch für ein trainiertes ANN anhand einer *sequential-quadratic-programming modification* der Levenberg-Marquardt-Methode durchgeführt.^[110, 190] Dem Training wurden exemplarisch die zunächst im Rahmen der Optimierung von Katalysatoren zur ODP und ODHE erzielten Daten zugrundegelegt, womit ebenso Ansatz (4) verfolgt wurde.

Die mit Einsatz des ANN erzeugten virtuellen Ergebnisse können zusammenfassend dazu beitragen, die Parameter eines GA anzupassen, um die Konvergenzgeschwindigkeit und die Stabilität des Verfahrens zu beeinflussen (siehe Abschnitt 3.2.4). Die virtuellen Daten erlauben, ohne weiteren experimentellen Aufwand einen Algorithmus anhand großer Datensätze anzupassen und zu variieren.^[190]

3.2.4 Einrichtung und Optimierung

Wie Abschnitt 3.1 zeigt, erfordert die Durchführung eines Evolutionären Algorithmus die Einstellung einer Vielzahl unterschiedlicher Parameter. Lösungsdefinition, Suchraumgröße, Populationsgröße, Bewertungsfunktion, Selektionsmodi, Elitismus, Genetische Operatoren (Einflusswahrscheinlichkeiten) und Abbruchkriterien haben für sich und in Synergie unterschiedliche Auswirkungen auf den Verlauf des Optimierungsverfahrens, die Geschwindigkeit und Zuverlässigkeit, mit der die besten Lösungen gefunden werden. Die richtige Balance von *exploration* und *exploitation* ist erfolgsrelevant.

Je nach Wahl von Startpopulation und Selektionsverfahren können bereits zu Beginn eines Verfahrens Individuen hoher Fitness die Auswahl dominieren. In den Folgegenerationen wird dieses Dominanzproblem noch verstärkt, da den Operatoren mehr und mehr Kopien einer Lösung oder

dieser ähnliche Individuen vorliegen. Als Resultat kommt es zu einem *crowding*: Die Folgepopulationen bestehen aus identischen und sehr ähnlichen Individuen, die Diversität geht verloren, es droht vorzeitige Konvergenz in lokalen Optima und damit zumindest eine erhebliche Verzögerung des Optimierungsprozesses. Gleiches gilt für die Gewichtung des Selektionsdrucks. Ein Elitismus-Operator erhöht die Konvergenzgeschwindigkeit und beugt der Gefahr vor, gute Lösungen unterwegs zu verlieren. Er birgt aber gleichzeitig die Gefahr, in lokalen Optima zu stranden. Dementgegen wirken Genetische Operatoren zur Vermeidung lokaler Optima, indem sie durch Einbringung neuer Komponenten die nötige Diversität erhalten. In gleichem Maße können allerdings relevante Informationen zerstört werden, was im Gegenzug eine unnötige Konvergenzverzögerung zur Folge hat.

Die optimale Einstellung der Optimierungsparameter ist stark von Art und Aufbau der zu untersuchenden Problemstellung und des zu betrachtenden Suchraums abhängig. Trotz erfolgreicher Validierung des GA-Prinzips auf Aspekte der Katalysatorentwicklung sind generell keine Konzepte bekannt, die problemunabhängig die synergistischen Einflüsse auf das Verhalten zuverlässig vorhersagen,^[110] sieht man von einer Ausnahme ab: Mit hoher Populationsgröße steht dem Verfahren in der Regel gleich zu Anfang ein sehr diverses Feld an Individuen und somit ein großer Bereich des Suchraums zur Verfügung, womit die Suche nach geeigneten Leitstrukturen (unabhängig der übrigen Einstellungen) deutlich schneller verlaufen kann, als wenn diese Informationen im Verlauf des Verfahrens über die Operatoren nachträglich eingebracht werden müssen. Eine heuristische Regel besagt:

Ist nichts über die Antwortfläche (das Verhalten eines Suchraums bezüglich der Zielfunktion) bekannt, sollte immer mit hoher Populationsgröße gearbeitet werden.^[104]

Die Größe der Populationen für eine Material- beziehungsweise Katalysatoroptimierung mittels Genetischer Algorithmen ist allerdings durch die zur Evaluierung eingesetzte HT-Plattform limitiert. Es ist somit aus Zeit- und Kostengründen erforderlich, den Suchalgorithmus problemspezifisch zu optimieren, um das Verfahren mit einem möglichst geringen experimentellen Aufwand durchführen zu können. Da eine unbekannte Zahl Generationen für eine Optimierung erforderlich ist, können bei einem schlecht eingerichteten Algorithmus Wochen oder Monate verloren gehen. Langwierige und zeitaufwendige Optimierungsprozesse setzen den Entwicklungsprozess aufs Spiel.

Über die bereits im vorangehenden Abschnitt 3.2.2 angesprochenen, von *Bearns et al.* durchgeführten hypothetischen Optimierungsverfahren^[7] und virtuellen Simulationen mit problemspezifisch trainierten ANN hinaus, wird von *Holena* der Einsatz eines Software-Metasytems vorgeschlagen.^[110] Dieses nimmt eine automatisierte Anpassung der Algorithmus-Parameter direkt

vor Einsatz des Genetischen Algorithmus auf Basis aller bereits zu diesem Zeitpunkt gewonnenen Informationen vor und soll so in der Lage sein, einen den Nutzeranforderungen angepassten *problem-tailored genetic algorithm* in eine Problemstellung zu implementieren. Mit GENACAT wurde am Leibnitz-Institut für Katalyse (ehemals ACA) ein Prototyp einer solchen Software-Umgebung vorgestellt, der aktuell nach hohem Entwicklungsaufwand mit einer *catalyst description language* verbunden wurde, die die zugrundeliegenden Formalismen beinhaltet.^[14]

Ein alternativer Ansatz für eine konsistente Bewertung der Parametereinflüsse eines Genetischen Algorithmus zur Katalysator-Optimierung wurde von *Mirodatos et al.* beschrieben. Relevante Parameter und ihre bevorzugte Einstellung werden auf Basis eines Testsystems und der Auswertung realer experimenteller Daten aufgezeigt.^[104, 183] Als Beispiel wurde die Entwicklung von Katalysatoren zur Oxidation von CO beziehungsweise zur selektiven Oxidation von CO in Gegenwart von H₂ (PROX) gewählt. Die Entwicklung der Evaluierungsmethode beruht auf der Strategie, einen kompletten Suchraum zu testen und über die somit vollständig bekannte Antwortfläche GA unter Variation der Parameter zu simulieren/auszuführen. Der betrachtete Suchraum definiert sich aus drei alternativen Aktivkomponenten, drei Metalloxidträgern und der Testung bei verschiedenen Temperaturen. Die Versuchsplanung erfolgte über DoE, so dass 189 Katalysatoren in 1134 Experimenten (16fach-PFR, Mikro-GC) untersucht und dem Verfahren zugrunde gelegt wurden. Die Fitnessfunktion beschreibt jeweils den CO-Umsatz und eine gewichtete Funktion der PROX-Kriterien, wobei die resultierenden Antwortflächen zudem mit einem entsprechenden Satz von 81 quadratischen Funktionen modelliert wurden. Im Rahmen des DoE wurden vier Einrichtungsfaktoren des GA betrachtet (Populationsgröße, Selektionsmodus, *crossover*-Typ, Elitismus) und alle anderen Parameter festgelegt. Jede Untersuchung wurde 40fach von zufällig gewählten Startpopulationen ausgeführt, um das statistische Mittel zu betrachten. Die einzelnen Testläufe wurden als „erfolgreich“ oder „nicht erfolgreich“ klassifiziert und der Anteil erfolgreicher Tests vermerkt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen zunächst das bereits diskutierte. Größten Einfluss (sowohl auf die Geschwindigkeit als auch auf die Zuverlässigkeit) eines Genetischen Algorithmus bietet die Populationsgröße: Werden exemplarisch mit einer Populationsgröße über 48 Individuen (circa 25% des Suchraums) schon nach weniger als vier Generationen globale Optima erreicht, erreicht ein Algorithmus mit einer Populationsgröße von acht (circa 5% des Suchraumes) erst ein lokales Optimum, wodurch sich die Konvergenz zum globalen Optimum auf bis zu 30 Generationen verzögert (vergleiche Abbildung 3.5a). Der exemplarisch aus den CO-Oxidationsstudien für unterschiedliche Populationsgrößen errechnete Fehler kann Abbildung 3.5b entnommen werden.

Darüber hinaus wird der Einfluss der weiteren untersuchten Parameter dargestellt. Die Verwendung von Elitär-Operatoren kann die Konvergenzgeschwindigkeit erhöhen, ist aber nur bei ent-

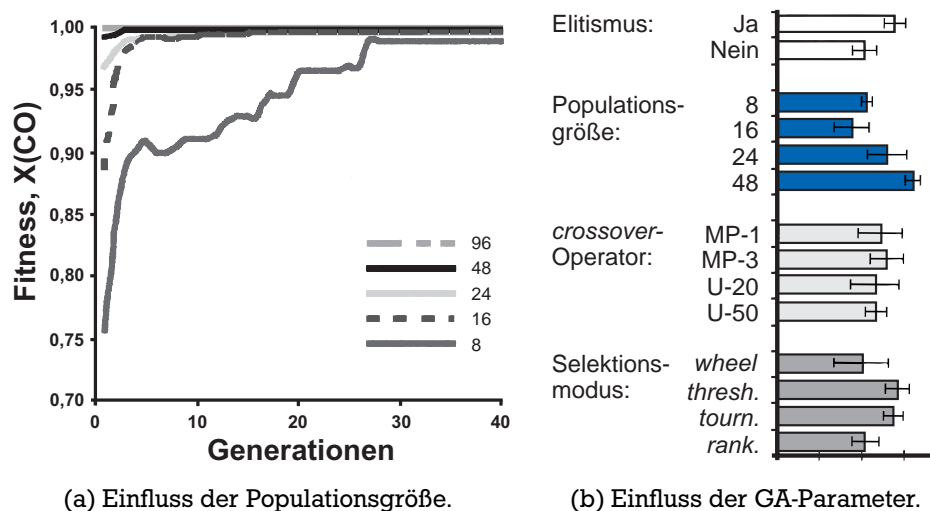


Abbildung 3.5: Einfluss der Populationsgröße und der GA-Parameter auf Performance und Fehler eines Optimierungsverfahrens von CO-Oxidationskatalysatoren (adaptiert von *Pereira et al.*^[104]).

sprechend hoher Populationsgröße erfolgreich einsetzbar. Die Genetischen Operatoren gewinnen dahingegen bei kleiner Populationsgröße immer mehr an Bedeutung, wobei die Art des Genetischen Operators unabhängig der Populationsgröße allerdings nur eine untergeordnete Rolle spielt. Mit den als vorteilhaft identifizierten Einstellungen wird zudem der Selektionsdruck, die *crossover*- und die Mutationswahrscheinlichkeit variiert, wobei sich für die untersuchten Reaktionen beste Ergebnisse bei gering gewichteten Elitär-Operatoren und kleiner Mutationsrate zeigten.

Weiterführende Arbeiten^[183] vergleichen die erhaltenen Informationen mit Daten aus einer analogen Studie, basierend auf den am ACA entwickelten virtuellen, hypothetischen Optimierungsstudien.^[7] Die Parametervariablen des DoE wurden identisch gewählt, und auch hier wurde das Verfahren 40fach von zufällig gewählten Startpopulationen ausgeführt. In Teilstudien wurden Fehlmessungen beziehungsweise Rauschen implementiert, um dessen Auswirkung auf Konvergenzgeschwindigkeit und Robustheit und den damit verbundenen Parametereinfluss zu quantifizieren. Es bestätigten sich die bei Einsatz des realen Testsystems getroffenen Aussagen. Auch in Bezug auf Rauschunempfindlichkeit sind große Populationen zu bevorzugen. Die Auswahl des Selektionsmodus wird insbesondere bei starkem Rauschen relevant, wo sich eine *tournament-selection* einer *wheel-selection* überlegen zeigt. *Three-point-crossover* Operatoren – ausgewogen zwischen Diversität und Datenintegrität – zeigen hier die besten Eigenschaften. Auch Elitismus-Operatoren können Vorteile bei auftretendem Rauschen bringen.

Im Zusammenhang mit den hier durchgeführten virtuellen und realen Teststudien^[183] sowie den vorangehend beschriebenen KDGA^[184] wurde von *Mirodatos et al.* eine zugrundeliegende Softwareumgebung entwickelt: OptiCat^[13] enthält eine Bibliothek einfacher Datenverarbeitungs-

techniken, mit der spezifische Optimierungsalgorithmen und deren komplexe Arbeitsabläufe geplant oder simuliert werden können.^[191]

3.2.5 Genetische Algorithmen im Vergleich mit alternativen Optimierungsstrategien

Nur in wenigen Fällen wurde das Verhalten einzelner Optimierungsverfahren vergleichend gegenübergestellt. Eine Studie von *Pereira et al.* vergleicht Genetische Algorithmen, Evolutionäre Strategien, *simulated annealing*, DoE und mit KD-Techniken (multi-lineare Regression, *k-d-trees*) hybridisierte Genetische Algorithmen.^[80] Als Testsystem wurden erneut der vorangehend beschriebene PROX-Parameterraum und die entsprechenden Testreaktionen und Bewertungen eingesetzt. SA und ES wurden gemäß Abschnitt 3.2.4 mit den optimierten Parametern verwendet und lediglich Selektionsmodi (*ranking*, *tournament*) variiert. GA wurden mit drei Temperaturschemata, TS mit einer Nachbarschaftsgröße von fünf eingesetzt. Zum Teil wurden Ähnlichkeitsoperatoren und entsprechende Verbotsregeln verwendet, um eine höhere Diversität zu erhalten. Zur Bewertung der Effektivität wurde die Anzahl an Durchführungen gezählt, die das globale Optimum erzielten und das im Mittel über alle Testläufe erreichte Maximum. Alle Verfahren wurden zudem auf eine rein zufällige Suchprozedur referenziert.

Die Auswertung zeigt, dass im Vergleich der globalen Suchstrategien SA und TS den Evolutionären Algorithmen unterlegen sind, da sie häufig zu lange in lokalen Optima festhängen. Dies macht sich insbesondere bei SA bemerkbar, da pro iterativem Schritt nur ein Individuum betrachtet wird.² *Pereira et al.* zeigen, dass SA- und TS-Verfahren mitunter sogar weniger erfolgreich verlaufen als die rein zufallsbasierte Referenzsuche. Dementgegen führen die Evolutionären Algorithmen robust und zuverlässig zum globalen Optimum, sind aber – wie vorangehend angesprochen – hier nur bedingt zur Feinoptimierung der kontinuierlichen Variablen einsetzbar. Ein Einfluss der Kodierungsmethode wird anhand des Vergleichs von ES und GA erhalten. Mit den ausgewählten Methoden und für das betrachtete Verfahren zeigen hier ES das vorteilhaftere Verhalten. Der Einsatz von Ähnlichkeitsoperatoren führt für alle Varianten zu einer höheren Effizienz der Optimierung. Gleiches gilt für die komplementären *data-mining*-Techniken des KD-GA.

Pereira et al. zeigen, dass sich die Zuverlässigkeit einer Suchstrategie mittels GA und ES auch im direkten Vergleich zu DoE-Methoden bemerkbar macht. Allerdings liefern globale Suchstrategien als *stand-alone*-Verfahren im Gegensatz zu DoE kaum Informationen über strukturelle Zusammenhänge. Eine iterative Durchführung von DoE birgt jedoch auch die Gefahr, dass synergistische Effekte schon früh verworfen werden, weil die zugrundeliegenden Tendenzen zu

² Es bestätigt sich zudem für SA – wie zu erwarten – eine höhere Zuverlässigkeit bei geringerer Abkühltemperatur, wenn auch zu Lasten der Konvergenzgeschwindigkeit.

Verfahrensbeginn nicht erkannt werden. Werden nur kleine Populationen untersucht, sind globale Suchstrategien ungeeignet. Heuristisch ist eine Optimierung mit GA erst ab einer Populationsgröße von 20 Individuen und drei Generationen sinnvoll. Für kleinere Parameterräume sind folglich DoE zu bevorzugen, bis die erforderliche Experimentanzahl nicht ein praktikables Maß übersteigt.

Margitfalvi et al. stellen ihrerseits den Einsatz von HRS^[105, 107] einer GA-Anwendung gegenüber. Zur vergleichenden Untersuchung wurden virtuelle Optimierungsexperimente durchgeführt, um Konvergenzgeschwindigkeit und Zuverlässigkeit der Strategien im gleichen multidimensionalen Parameterraum zu bestimmen.^[192] Beide Verfahren wurden mit ANN hybridisiert, um QSAR-Informationen zu generieren. Wie die Autoren beschreiben, geht aus drei durchgeführten Studien hervor, dass unter den gegebenen Bedingungen HRS eine raschere Optimierung erlauben und aufgrund ihrer deterministischen Herangehensweise, der geordneten Datenstruktur und der implementierten Visualisierung einen direkteren visuellen Bezug zu Zusammensetzung und Eigenschaften erkennen lassen. Inwiefern die Testreihen und das verglichene Verhalten in Bezug auf andere Problemstellungen, weitere reale Parameterräume und die Entdeckung auch neuer Materialien übertragbar ist, bedarf weiterer Untersuchungen.

4 Einsatz monolithischer Katalysatoren und Reaktoren

Stand der Wissenschaft und Technik in
Aufbau, Synthese und Einsatz von
Monolithen als Primärträger
strukturierter Katalysatoren.

4.1 Monolithe – Definition für die heterogene Katalyse

Der Einsatz heterogener Katalysatoren bedeutet üblicherweise den Einsatz von Festbettreaktoren mit Pulver-Schüttungen oder Schüttungen definierter Formkörper. Über die hier etablierten Prozesstechnologien hinaus finden in den vergangenen 30 Jahren zunehmend Katalysatoren Anwendung, denen eine Monolithstruktur zugrundeliegt.

Technisch bezeichnen Monolithe¹ allgemein uniforme Blöcke eines einzelnen Baumaterials. Im Bereich der heterogenen Katalyse werden hierunter spezifische Körper dieser Definition verstanden, die ein in sich zusammenhängendes System gleichförmiger Zellen oder Kanäle besitzen und damit als Träger katalytisch aktiver Komponenten fungieren. Es wird zwischen Systemen mit unregelmäßigen Verstreubungen (*Geflechte/ Schäume*) und regelmäßiger Kanalstruktur (*Wabenkörpern*) unterschieden. Monolithische Wabenkörper können dabei unterschiedliche Ka-

¹ Die Bezeichnung *Monolith* ist eine Kombination aus den griechischen Worten *mono* (einzeln) und *lithos* (Stein).

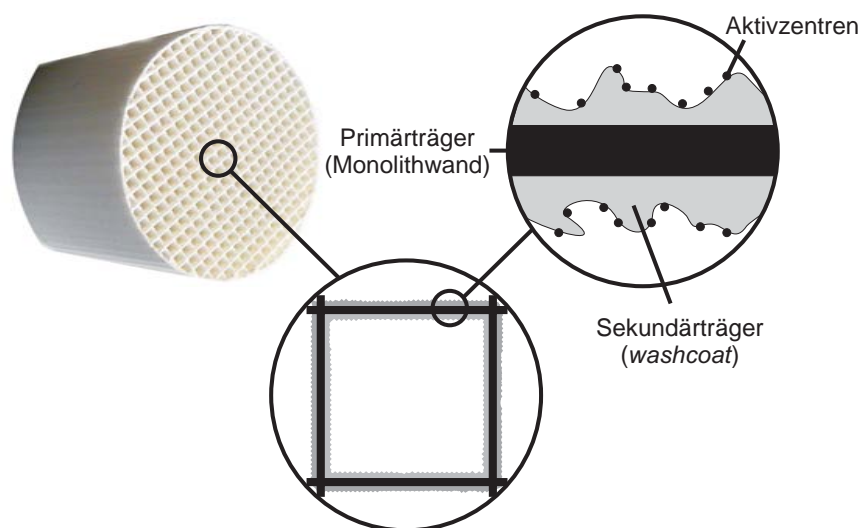


Abbildung 4.1: Aufbau eines Monolithkatalysators.^[6]

nalgeometrien, zum Beispiel mit einer trigonalen, quadratischen, sinusoidalen oder kreisförmigen Grundfläche besitzen.^[6, 193]

Als Baumaterial eines Monolithen steht nahezu jedes entsprechend formbare Material zur Verfügung. Anwendung finden je nach Einsatzgebiet meist keramische Materialien, Metalllegierungen oder Siliciumcarbid. Diese besitzen dabei meist eine im Bereich der Katalyse vergleichsweise geringe geometrische Oberfläche. Für technisch eingesetzte keramische Monolithe liegt diese etwa bei $2\text{--}4\text{ m}^2/\text{l}_{\text{Substrat}}$ beziehungsweise $0,3\text{ m}^2/\text{g}_{\text{Substrat}}$.^[193, 194] Zur Anwendung als Heterogenkatalysator benötigt das monolithische Substrat somit eine zusätzliche Beschichtung mit einer dünnen Lage sekundärer Trägermaterialien, die neben der benötigten katalytischen Oberfläche auch eine stabile Vorlage der katalytisch aktiven Zentren gewährleisten können. Der schematische Aufbau eines resultierenden Monolithkatalysators ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Der monolithische Primärträger bedeutet eine Strukturierung der katalytisch aktiven Materialien, wobei für Monolithsysteme die Grenzen zwischen Katalysator und Reaktor in der Mikro- und Meso-Dimension aufgehoben werden.^[6] Eben diese Strukturierung macht ihn auch für Hochdurchsatzanwendungen interessant, was nach Beschreibung der allgemeinen Charakteristika überleitend zu Kapitel 5 vertiefend aufgegriffen wird.

4.2 Synthese und Charakteristika von Monolithkatalysatoren

4.2.1 Technische Daten der Primärträger

Der Primärträger definiert die makroskopische Geometrie des Katalysators. Eines der am häufigsten eingesetzten Substrate ist Cordierit, ein natürlich vorkommendes Mineral der vereinfachten Stöchiometrie $2\text{ MgO} \cdot 2\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{ SiO}_2$. Die technische Zusammensetzung von Cordierit entspricht näherungsweise etwa 14 Gew.-% MgO, 36 Gew.-% Al_2O_3 , 50 Gew.-% SiO_2 mit geringen Anteilen unter anderem an Na_2O , Fe_2O_3 und CaO. Technisch eingesetzter Cordierit besitzt ein Porenvolumen (Hg-Porosimetrie) von 0,19 ml/g und eine N_2 -BET-Oberfläche kleiner als $4\text{ m}^2/\text{g}$.^[195]

Das Material hat einen Schmelzpunkt von über 1300°C . Dies ist geringer als bei einfachen oxidischen Substraten wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder alternativen Keramiken wie Mullit ($2\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$); Cordierite zeichnen sich jedoch insbesondere durch ihren um den bis zu einem Faktor zehn niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten aus (mittlerer thermischer Längenausdehnungskoeffizient $\alpha_{30^\circ\text{C--}600^\circ\text{C}} = 3 - 6 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$). Hieraus resultiert eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit und folglich ein nur geringes Risiko, bei einem thermischen Schock die Struktur zu verlieren und zu zerbrechen (*thermal shock resistance*). Cordierit-Monolithe können mit für Keramiken hoher mechanischer Festigkeit wie etwa axialen Stärken bis 3000 psi hergestellt wer-

den und sind auch bei harschen Reaktionsbedingungen als chemisch inert zu betrachten. So sind Cordierit-Monolithe unter anderem resistent gegenüber Hochtemperaturdampf, Schwefeloxiden und – wichtig im Hinblick auf ihre Attraktivität zum Einsatz in Verbrennungsabgasen (Abschnitt 4.4) – gegenüber Bor- und Phosphor-Komponenten, wie sie etwa aus Additiven von Motorschmiermitteln resultieren. Darüberhinaus ist Cordierit bei Temperaturen bis über 1000°C indifferent gegen Heizleiterlegierungen, zeigt also keine Reaktion zwischen Heizleiter und Keramik.^[6, 193, 194]²

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften gängiger technischer cordieritbasierter Werkstoffe.

4.2.2 Charakteristika der Primärstrukturierung

Neben Daten über Zusammensetzung und Porosität des Substrats erfolgt die Charakterisierung der erhaltenen Primärträger über deren Kanalgeometrie, Wanddicke und Kanalgröße. Diese drei Faktoren werden zu einer Kenngröße zusammengefasst, welche sich über die Anzahl der Zellen beziehungsweise Kanäle auf einer definierten Querschnittsfläche orthogonal zum Kanalverlauf durch den Monolithen errechnet. Die so genannte *Zelldichte* wird in cpsi (*cells per square inch*) angegeben.

² Zur Synthese siehe Anhang B.2.

Tabelle 4.1: Eigenschaften von Cordierit 410 (gemäß DIN EN 60 672, Erdalkali-Aluminiumsilikate, C 400) im Vergleich zu porösem Cordierit 520 (gemäß DIN EN 60 672, Aluminiumsilikate und Magnesiumsilikate, C 500).^[196]

Eigenschaft			Cordierit 410	Cordierit 520
Offene Porosität		[Vol.-%]	0,5	20
Dichte	ρ	[gcm ⁻³]	2,1	1,9
Biegefestigkeit	σ_B	[Nmm ⁻²]	60	30
Mittlerer Längenausdehnungskoeffizient	$\alpha_{30-100^\circ\text{C}}$	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]	1,0-3,0	1,5-3,5
Mittlerer Längenausdehnungskoeffizient	$\alpha_{30-600^\circ\text{C}}$	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]	2,0-4,0	2,0-4,0
Spezifische Wärmekapazität	$c_{p,30-600^\circ\text{C}}$	[Jkg ⁻¹ K ⁻¹]	800-1200	750-850
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_{30-100^\circ\text{C}}$	[Wm ⁻¹ K ⁻¹]	1,5 - 2,5	1,3 - 1,8
Anwendungstemperatur, max.	T	[°C]	1200	1200
Verlustfaktor, 48-62 Hz	$\tan\delta_{pf,20^\circ\text{C}}$	[10 ⁻³]	25	-
Permittivitätszahl, 48-62 Hz	ϵ_r		5	-
Durchschlagsfestigkeit, min.	E_d	[kVmm ⁻¹]	10	-
Spezifischer Widerstand	$\rho_{v,20/200^\circ\text{C}}$	[Wm]	10 ¹⁰	10 ⁷

Zahlenwerte sind an vorgeschriebenen Probekörpern nach IEC 672-2 ermittelt.

Tabelle 4.2: Zusammenhänge zwischen Geometrie und physikalischen Eigenschaften von Keramik-Monolithen.^[193]

Zelldichte	[cpsi] ^a	64	100	200	300	400
Hydraulischer Kanaldurchmesser	[inch] ^b	0,099	0,083	0,059	0,046	0,044
Offene Frontfläche	[%]	70	69	72	65	71
Geometrische Oberfläche	[ft ² /ft ³] ^c	340	398	576	660	852
Wanddicke	[inch] ^b	0,019	0,017	0,012	0,012	0,006
Druckverlust ^d	[inch (H ₂ O)] ^b	0,075	0,095	0,210	0,300	

^a 400 cpsi = 62 Zellen/cm²

^b 1 inch = 2,54 cm

^c 1 ft = 12 inch = 30,48 cm

^d Fluss 300 SCFM, Monolith 12 inch x 12 inch x 1 inch

Für Monolithe mit einer einheitlichen quadratischen Kanalstruktur errechnet sich diese nach Gleichung (4.1):^[194]

$$z = \frac{1}{(d_k + w_k)^2} \quad (4.1)$$

mit z Zelldichte [cpsi] oder [mm⁻²]

d_k Kanalbreite [mm]

w_k Wanddicke [mm]

Für Cordierite sind beispielsweise über Extrusion Wabenkörper mit Zelldichten von etwa 9 cpsi bis zu 600 cpsi zugänglich. Aus der Zelldichte lassen sich weitere Charakteristika wie die offene Frontfläche, das geometrische Volumen und die geometrische Oberfläche errechnen. Dies ist in Anhang B.3 erläutert. Tabelle 4.2 stellt exemplarisch einige geometrische Eigenschaften von Keramik-Monolithen in Abhängigkeit ihrer Zelldichte dar. Metallwabenkörper werden mit vergleichbaren Zelldichten eingesetzt. Im Falle sehr dünnwandiger Metallmonolithe können Fronten mit bis zu 90% offener Fläche erreicht werden.

4.2.3 Sekundärträger

Allen Monolithsystemen liegt eine im Vergleich zu Schüttgut anspruchsvollere Katalysatorpräparation zugrunde, da sie mit der Aufbringung des katalytisch aktiven Materials auf die Monolith-/Reaktorwand einen oder mehrere zusätzliche präparative Schritte erfordert.

Um Kanäle von Mikroreaktorsystemen zu beschichten, steht eine Reihe apparativer Methoden zur Verfügung. In der Literatur finden etwa die Beschichtung mit Zeolithen wie ZSM-5 über Hydrothermalsynthesen^[197] oder allgemein mit Metalloxiden wie Al₂O₃ über Sol-Gel Synthesen,^[198] anodische Oxidation,^[5, 199] Sputtering,^[5] CVD^[200] oder weitere Verfahren Erwähnung.^[5, 201] Für Kanaldimensionen ab einer Kanalbreite um 100 μm können kleine, uniform

gemahlene Katalysatorpartikel wie in einen Festbettreaktor eingefüllt werden.^[202] Alternativ besteht die Möglichkeit der Wandbeschichtung über ein als *dip-coating* oder *slurry-coating* bezeichnetes Verfahren, welches allgemein für modular mikrostrukturierte Reaktoren eingesetzt werden kann^[203] und die gängigste Beschichtungsmethode für Monolithreaktoren darstellt.^[195, 201]

Das Verfahren beruht auf dem Eintauchen des Wabenkörpers in eine (wässrige) Suspension des designierten Beschichtungsmaterials. Diese wird über die Mischung eines entsprechenden Pulvers mit einem Lösemittel unter Zugabe kolloidaler Binder, möglicher Additive und unter Einstellung des pH-Wertes erstellt. Wie von *Nijhuis et al.* belegt,^[195] ist mit diesem Verfahren eine uniforme Wandbeschichtung (*washcoat*) der Monolithkanäle zugänglich. Die resultierende Schichtdicke kann zum einen über eine mehrfache Wiederholung des Vorgangs eingestellt werden oder zum anderen in jedem einzelnen Beschichtungsprozess über eine Kontrolle der Viskosität beziehungsweise des Feststoffgehalts der Suspension. Eine allgemeine Beschichtungsprozedur^[195] und ein Verfahrensbeispiel von *Vergunst et al.*^[204] zur Beschichtung eines Keramik-Monolithen mit Al_2O_3 sind in Anhang B.5 gegeben. Es zeigt den Einsatz der Beschichtungsmethode zur Präparation auch komplexerer Wandbeschichtungen in mehrlagigen Strukturen. *Dip-coating* ermöglicht so, gezielt Einfluss auf Charakteristika wie Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität des designierten Katalysators zu nehmen, wobei die Vielseitigkeit des Träger- und Katalysatordesigns der konventioneller Präparationsmethoden von Pulverschüttungen und Formkörpern gleich kommt.

4.2.4 Charakteristika der Sekundärträger

Zum Vergleich eines *washcoats* mit einer konventionellen Katalysatorschüttung wurden von *Heck et al.*^[205] die korrespondierenden geometrischen Oberflächen dem entsprechenden Partikeldurchmesser einer Schüttung zugeordnet (Abbildung 4.2). Ein beschichteter Monolith mit

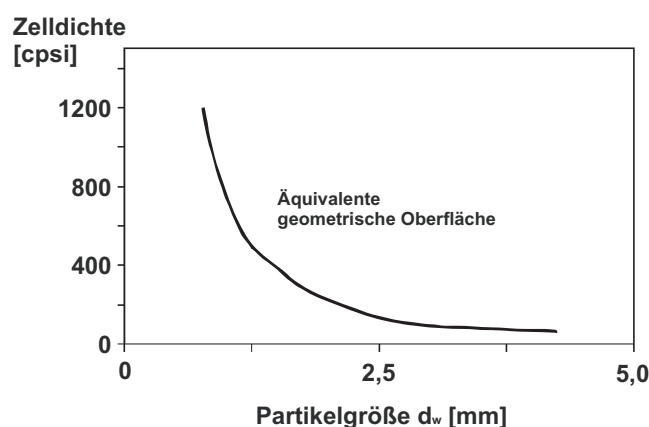


Abbildung 4.2: Vergleich der geometrischen Katalysatoroberfläche eines beschichteten Wabenkörpers mit der von Partikeln einer Katalysatorschüttung (adaptiert von *Heck et al.*^[205]).

einer Zelldichte von 64-100 cpsi etwa entspricht einer vergleichbaren Schüttung mit Partikeldurchmessern um 4,5 mm. Monolithe mit 400 cpsi korrelieren mit Schüttungen eines Partikeldurchmessers von 2,3 mm.

Zur abschließenden Charakterisierung des *washcoats* sind folgende Parameter³ von Interesse:^[194]

- erzielte Beladung des Primärträgers (100 -400 g/l)
- erzielte Schichtdicke des *washcoats* und Verteilung auf Kanalwand (10 - 30 μm) und Kanalecken (100 - 150 μm)
- Makroporosität beziehungsweise Größe der sekundären Partikel des *washcoats* (2 - 30 μm)
- Meso- und Mikroporosität beziehungsweise Größe der primären Partikel des *washcoats* (10 - 2 nm)
- spezifische geometrische Oberfläche (10 000 - 40 000 $\text{m}^2/\text{l}^{\text{Substrat}}$)

In Bezug auf die Langzeitstabilität ist bei der Wahl der Beschichtungsmaterialien auf deren thermische Ausdehnungskoeffizienten in Relation zum (keramischen) Monolithsubstrat zu achten. Es gilt ein Abschälen (*flaking*) und eine nachhaltige Beeinflussung der Temperaturwechselbeständigkeit des Wabenkörpers selbst zu vermeiden.^[193] Von einem erfolgreichen Beschichtungsprozess kann dann ausgegangen werden, wenn eine Behandlung im Ultraschallbad und Tests im designierten Temperaturbereich zu keinem signifikanten Verlust an *washcoat*-Material führen.^[204]

4.2.5 Einbringung der Aktivmaterialien

Als Beschichtungsmaterial stehen für die einzelnen Lagen eines *washcoat* sowohl reine Trägermaterialien (Basis-*washcoat*) als auch bereits fertige Katalysatorformulierungen zur Verfügung:^[195]

Neben *slurry coating* sind für Oxidbeschichtungen alternative Beschichtungsverfahren wie der Einsatz kolloidaler Lösungen oder Sol-Gel Beschichtungen möglich. Designierte Kohlenstoffsekundärträger liefert die thermische Umsetzung eingebrachter Polymerisationsbeschichtungen. Zeolithkatalysatoren können ebenfalls durch *slurry coating* oder Kristallwachstum in den Kanälen aufgebracht werden. Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit der Beschichtung mit auf Harz immobilisierten Systemen an. Es gilt je nach Verfahren, die präparativen Einflüsse auf die Struktur der Beschichtung zu bewerten.

Nijhuis et al.^[195] fassen die Synthesewege eines Monolithkatalysators in einem allgemeinen Syntheseplan gemäß Abbildung 4.3 zusammen.

³ Die in Klammern angegebenen Daten (zur Verdeutlichung der Größenordnungen) beziehen sich jeweils auf eine frische Beschichtung eines technischen Monolithkatalysators mit quadratischen Kanälen einer Zelldichte von 400 cpsi.

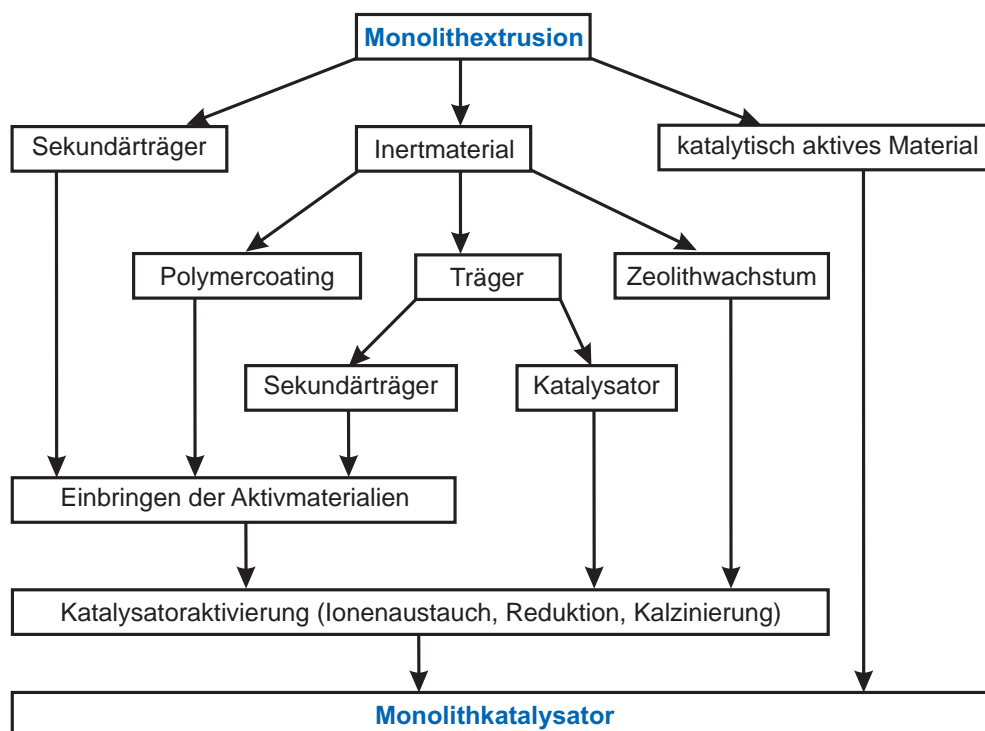


Abbildung 4.3: Synthesewege vom extrudierten Keramik-Monolithen zum fertigen Monolithkatalysator (adaptiert von Nijhuis et al.^[195]).

Im Falle reiner vorgelegter Sekundärträger (Al_2O_3 , SiO_2 , etc.) werden hauptsächlich Imprägnierungsverfahren und DP zur Katalysatorpräparation eingesetzt. Zeolithträger können über Ionentausch verändert werden. Die grundlegenden Ansprüche unterscheiden sich dabei kaum von den für die Präparation konventioneller Katalysatorgeometrien gültigen Verfahren. Einzig die homogene Verteilung der Aktivzentren über die Raumstruktur der Monolithe ist zu beachten. Hierzu sei weiterführend auf Abschnitt 5.4.2 verwiesen.

4.3 Grundlagen der Auslegung monolithischer Reaktoren

4.3.1 Attraktivität monolithischer Reaktionssysteme

Auslöser der Entwicklungen auf dem Gebiet monolithischer Katalysatoren/Reaktoren waren erste Untersuchungen zur Reinigung von Verbrennungsabgasen. Konventionelle Katalysatoren erwiesen sich als ungenügend, da hier eine unzureichende Verbrennung zu Partikelausträgen führte. Dies sorgte in Katalysatorschüttungen zunächst zu intensivem Coking/Fouling und schließlich zu einem enormen Druckverlust über das Katalysatorfestbett. Die offene Struktur der Monolithreaktoren indes erlaubt den Einsatz selbst in so genannten *high-dust environments* wie etwa im Abgasstrom von Kohlekraftwerken oder Dieselmotoren, ohne dass es zu Beeinträchtigungen durch Verstopfungen kommt.

Tabelle 4.3: Vergleich der Wärme- und Stofftransport-Eigenschaften von Schüttgut, Wabenkörpern und Schäumen.^[201]

	Schüttgut	Wabenkörper	Schaum
geometrische Makroporosität	35-40%	70-90%	60-95%
Tortuosität des Gasstroms	ja	nein	ja
resultierender Druckverlust	hoch	mittel-gering	gering
Wärmetransport, radial	ausreichend	nein	sehr gut
Stofftransport, radial	ausreichend	nein	sehr gut

Unabhängig von ihrer spezifischen Konstruktion besitzen Monolithkatalysatoren beziehungsweise Monolithreaktoren einige allgemeine Charakteristika, die sie speziell für den Einsatzbereich der Abgasnachbehandlung auszeichnen aber auch für andere Anwendungsgebiete der Gas- und auch der Multiphasenkatalyse attraktiv machen. Tabelle 4.3 stellt allgemeine Eigenschaften monolithischer Wabenkörper konventionellen Reaktionssystemen und irregulär angeordneten monolithischen Schäumen gegenüber. Für die Reaktionsführung speziell über eine Wabenkörperstruktur können die folgenden Charakteristika zusammenfassend festgehalten werden:^[205, 206]

- große offene Frontfläche durch Strukturierung des Festbetts, geringer Strömungswiderstand
- geringer Druckverlust, auch bei hohem Massendurchsatz
- kontrollierte uniforme Verteilung des Gasstroms über das Festbett
- Vermeidung externer Stofftransportprozesse und interner Diffusionslimitierung
- gute Kontrolle der Produktselektivitäten durch geringe axiale Dispersion und geringe Rückvermischung
- hohe Standzeiten durch Vermeidung von Coking/Fouling
 - hohe Katalysatorlebenszeiten auch im Falle starker Partikel-Anreicherung durch eine vergleichsweise einfache Reinigungsoption (Ausblasen oder chemische Wäsche)
- einfache Aufskalierung des modularen Aufbaus

4.3.2 Druckverlust

Für technische Anwendungen ist insbesondere der Aspekt des geringen Druckverlustes über den Monolithkatalysator von Bedeutung. Da Druckverlust immer mit einem Energieverlust gleichzustellen ist, entspricht er somit einem direkten Kostenfaktor.

Gleichung (4.2) gibt exemplarisch eine Berechnung der Druckänderung über einen Wabenkörper in Abhängigkeit der geometrischen Charakteristika wieder (siehe Abschnitt 4.2.2):^[194]

$$\Delta p = 32 \cdot \mu \cdot V_k \cdot \dot{V} \cdot \frac{(d_k + w_k)^2}{d_k^4} \cdot \frac{1}{S_k^2} \quad (4.2)$$

mit Δp Druckverlust in einem laminar durchströmten Kanal [Pa]
 μ dynamische Viskosität [kg m⁻¹ s⁻¹]
 V_k geometrisches Volumen [mm³]
 \dot{V} Volumenstrom [m³ h⁻¹]
 S_k Frontfläche [mm²]

Der Vorteil eines geringen Druckverlustes wird jedoch insgesamt durch eine geringere geometrische Oberfläche erkauft. Diese Austauschbeziehung besteht, da ein dem Druckerhalt zugrundeliegender Strömungswiderstand durch eine offene Frontfläche minimiert wird. Mit Vergrößerung der offenen Frontfläche⁴ geht eine in Relation verringerte geometrische Oberfläche des Primärträgers und folglich des Sekundärträgers/Katalysators einher. Das Katalysatorvolumen ist über das geometrische Volumen des monolithischen Trägers definiert. Auf Kosten der Strukturierung steht folglich eine geringere Menge an Katalysator pro Reaktorvolumen und entsprechend eine geringere Umsatzleistung zur Verfügung. Umso wichtiger ist bei der Auslegung monolithischer Reaktoren die Gewährleistung einer optimalen Reaktionsführung und einer optimalen Performance der katalytisch aktiven Beschichtung.

4.3.3 Wärmetransport in der Wabenkörpergeometrie

Cordierit besitzt eine spezifische Wärmekapazität von $c_{p,30^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}} = 750 - 900 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und in diesem Zusammenhang eine vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit mit $\lambda_{30^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}} = 1 - 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.^[194] Für Cordierit-Monolithe mit einer parallelen Kanalstruktur ergeben sich daraus folgende reaktionstechnische Einschränkungen:

Der radiale Wärmetransport über ein Katalysatorfestbett wird hauptsächlich durch Konvektion und Wärmeleitung bestimmt. Während für Schüttungen oder Schäume die Konvektion den dominierende Anteil darstellt, ist der Wärmetransport in Monolithen aufgrund der parallelen Kanalstruktur hauptsächlich auf konduktive Prozesse über das Wandmaterial und seine offene Wabenstruktur beschränkt. Hieraus resultiert ein nur geringer radialer Wärmetransport über den Monolithen selbst unabhängig des Wandmaterials. Mit der zusätzlich limitierenden spezifischen Wärmeleitfähigkeit des Cordierits wird eine Wärmezu- und -abfuhr aus den Reaktionskanälen weitgehend eingeschränkt.^[206]

⁴ Etwa über breitere Kanäle, wie die Beziehung $S_k^0/S_g = d_k \cdot S_k/4$ zeigt.

Die Vermeidung lokaler Temperatur *hot-spots* – im Allgemeinen ein Vorteil einer miniaturisierten, parallelisierten Reaktionsführung – kann nicht gewährleistet werden. Monolithreaktoren aus Cordierit erlauben somit meist ausschließlich eine adiabatische Reaktionsführung, wodurch der Reaktortyp nicht für Reaktionen geeignet ist, deren Produktselektivität durch die Betriebstemperatur kontrolliert wird.^[205] In Umkehrung bietet ein Monolithreaktor auch kaum Möglichkeiten einer uniformen Temperierung. Diese erfolgt meist ausschließlich durch die Anströmung aller Kanäle mit einem entsprechend vortemperierten Eduktgasgemisch und die Exothermie der ablaufenden Reaktionen. Um die Vergleichbarkeit in Monolithreaktoren untersuchter Reaktionen zu gewährleisten, ist die Aufnahme zugehöriger axialer und radialer Temperaturprofile erforderlich.

Eine bessere Temperaturkontrolle kann über Metallwabenkörper oder -schäume erzielt werden.⁵ Für Reaktionen, die die Gefahr bergen durchzubrennen, ist die Verwendung hochtemperaturstabiler SiC-Materialien notwendig.^[207]

4.3.4 Stofftransportlimitierung

In den Kanälen eines Monolithkatalysators gilt es, einer Katalysatorschüttung analoge makrokinetischen Prozesse (Oberflächenreaktion, Adsorption, Desorption, Porendiffusion, Filmdiffusion) zu betrachten.

Finden Monolithkatalysatoren etwa zur Untersuchung stark temperatursensibler katalytischer Gasphasenreaktionen – wie der Oxidation von CO – Anwendung, werden die geschwindigkeits-

⁵ Tabelle B.1a stellt generelle Vor- und Nachteile keramischer und metallischer Wabenkörper gegenüber. Einen quantitativen Vergleich liefert Tabelle B.1b.

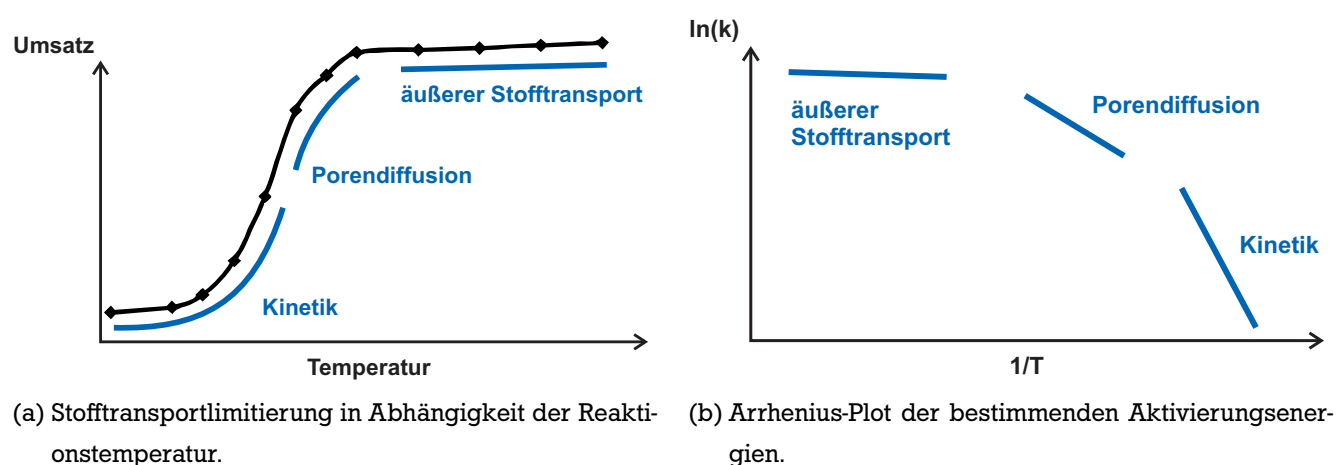


Abbildung 4.4: Makrokinetik in den Kanälen eines Monolithkatalysators – Umsatzverhalten und Stofftransportlimitierung in Abhängigkeit der Temperatur (adaptiert von Heck et al.^[193, 205]).

bestimmenden Teilschritte in Abhängigkeit der Temperatur direkt anhand des Umsatzverhaltens deutlich. Abbildung 4.4 ordnet einer resultierenden Zünd- oder *light-off* Kurve das limitierende makrokinetische Regime zu. Mit steigender Temperatur wird die (exponentielle) Mikrokinetik zunächst von Einflüssen der Porendiffusion und schließlich des äußeren Stofftransports überlagert. Ergänzend sind in Abbildung 4.4 die resultierenden schematischen Konzentrationsprofile über den *washcoat* im kinetisch kontrollierten Bereich (Abbildung 4.5a) sowie in den durch Porendiffusion (Abbildung 4.5b) und äußeren Stofftransport (Abbildung 4.5c) kontrollierten Bereichen aufgezeigt. Neben der Erhöhung der Temperatur kann das Reaktionssystem über eine höhere Konzentration katalytisch aktiver Zentren beziehungsweise eine höhere Dispersität (und Alterungsstabilität) des Katalysators in das durch äußeren Stofftransport kontrollierte Regime verschoben werden.

Bei entsprechender Katalysatoroptimierung und designierter Betriebstemperatur wird die Geschwindigkeit der zu untersuchenden Reaktion beziehungsweise gemäß Abbildung 4.4a der maximal erzielbare Umsatz durch die Transportphänomene im Gasraum bestimmt. Eine besondere Bedeutung liegt folglich in der Betrachtung der spezifischen Strömungszustände in den Reaktionskanälen.⁶ Werden die Strömungszustände eines einzelnen Monolithkanals unter gängigen Betriebsbedingungen betrachtet, ist nach Anströmung im Eingangsbereich zunächst ein annähernd turbulentes Verhalten zu beobachten. Aus diesem entwickelt sich nur wenige Millimeter hinter dem Eintrittsquerschnitt ein laminares Strömungsprofil über den Kanal. Entsprechende CFD-Berechnungen können der Literatur entnommen werden.^[206, 208] Der äußere Stofftransport erfolgt entsprechend über Diffusion innerhalb der laminaren Strömung entlang eines Konzentrationsgradienten (Abbildung 4.5 beziehungsweise Abbildung 4.5c) von der Kanalmitte zu den

⁶ Entsprechende Berechnungen siehe Anhang B.4.

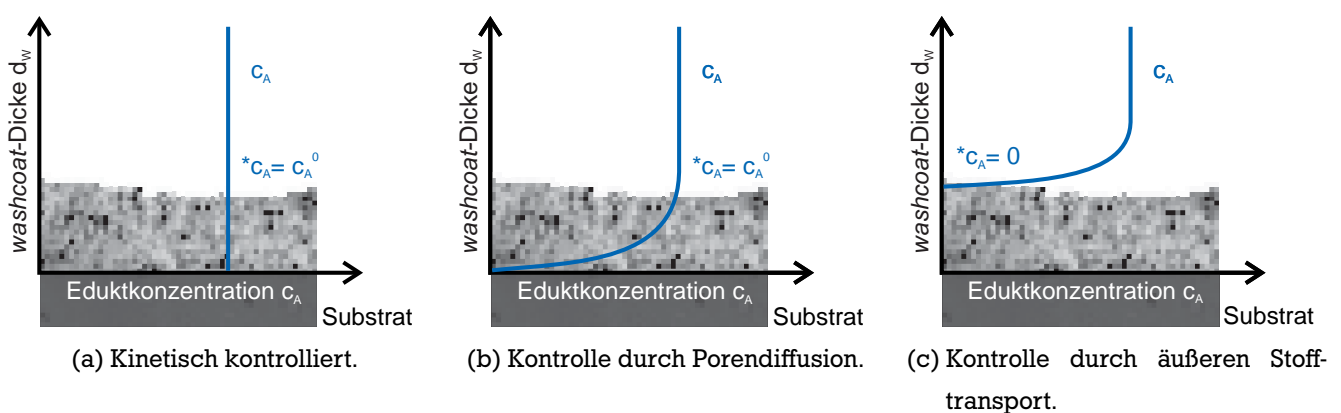


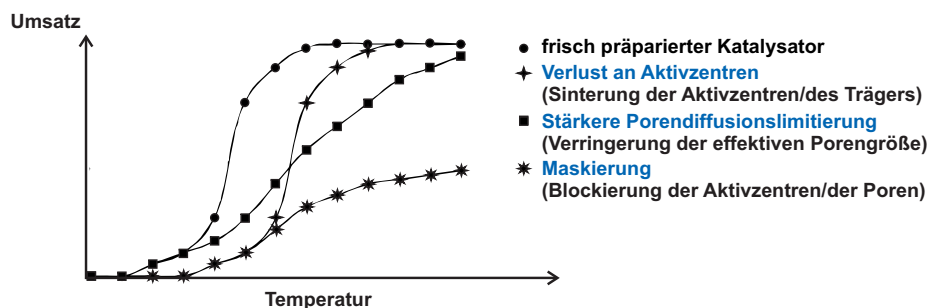
Abbildung 4.5: Makrokinetik in den Kanälen eines Monolithkatalysators – schematische Edukt-Konzentrationsprofile über den *washcoat* in Abhängigkeit der Stofftransportlimitierung (adaptiert von Brück et al.^[208])

Aktivzentren auf der *washcoat*-Oberfläche.

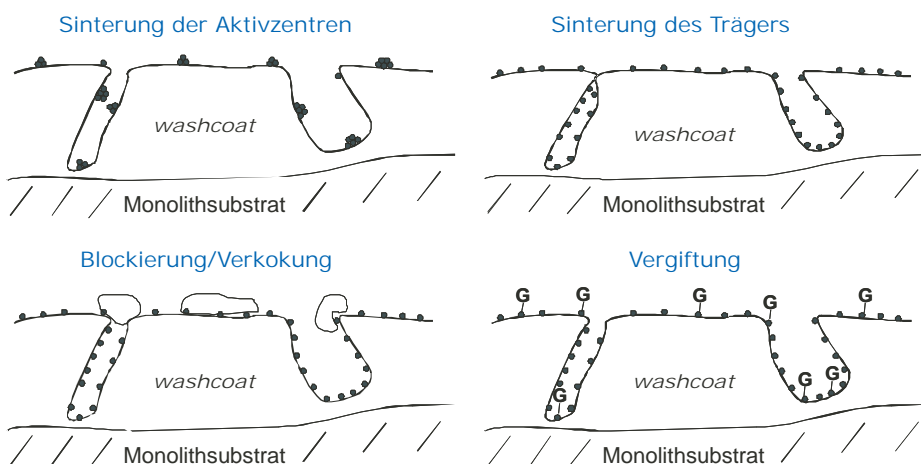
4.3.5 Desaktivierung von *washcoat*-Katalysatoren

Wie die Reaktionskinetik erfolgt auch die Desaktivierung der Monolithkatalysatoren nach den allgemein für heterogen katalysierte Reaktionen zu beachtenden Prozessen. Neben den in Abbildung 4.6 dargestellten Ursachen der Sinterung, Vergiftung oder Blockierung ist für die *washcoat*-Geometrie stets eine Desaktivierung durch *leaching* zu berücksichtigen. Hohe Lineargeschwindigkeiten entlang der *washcoat*-Oberfläche und die Auswirkungen schneller Temperaturänderungen auf *washcoat* und Substrat begünstigen den Abrieb und Austrag des Katalysatormaterials aus den Kanälen.

Im Einsatz zur Abgasnachbehandlung sind Monolithkatalysatoren mitunter hohen Temperaturen nahe 1000°C ausgesetzt. Neben der Vergiftung der Aktivzentren durch Spuren schädlicher Komponenten des Abgasgemisches (chemische Desaktivierung) zeichnet sich hier insbesonde-



(a) Umsatzverhalten in Abhängigkeit der Desaktivierungsphänomene.



(b) Mechanismen der Katalysatordesaktivierung.

Abbildung 4.6: Mechanismen und Effekte der Desaktivierung von Monolithkatalysatoren (adaptiert von Heck und Farrauto^[193]).

re eine hydrothermale Alterung für die Desaktivierung der Monolithkatalysatoren verantwortlich. Anhand der in Abbildung 4.6a dargestellten Veränderungen des *light-off*-Verhaltens eines Monolithkatalysators kann hierfür eine qualitative Aussage über die zugrundeliegenden Desaktivierungsphänomene der Katalysatoren beziehungsweise der strukturellen Umwandlung des *washcoats* erhalten werden.

4.4 Einsatz von Monolithreaktoren zur Abgasnachbehandlung

4.4.1 Ansprüche der Abgasnachbehandlung

Im Jahr 2005 wurden 81% des weltweiten Energiebedarfs durch fossile Brennstoffe gedeckt.^[209] Die Energie wird in Kraftwerken oder Motoren durch die Exothermie und Volumenarbeit bei der Verbrennung von Kohle oder Kohlenwasserstoffen nutzbar gemacht.

In automobilen Verbrennungsmotoren erfolgt die Verbrennung petrochemischer Treibstoffe idealerweise unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser gemäß folgender Bruttoreaktionsgleichung (4.3):



Diese ideale Umsetzung (Wirkungsgrad 100%) der Kraftstoffe und eine resultierende Abgaszusammensetzung aus CO₂ und H₂O (in Luft) wird jedoch nicht erreicht. Je nach Motor- beziehungsweise Betriebsbedingung (Lastpunkt, Motortemperatur, etc.) können teiloxidierte Verbindungen (wie Alkohole, Aldehyde oder Ketone) und unverbrannter Kraftstoff emittiert werden (HC).⁷ Diese entstehen durch globalen oder lokalen Luftmangel inhomogener Kraftstoffgemische oder als Folge eines als *wall-quenching* bezeichneten Auslöschens der Flammenfront an den Brennraumwänden.

Der größte Anteil unvollständiger Verbrennungsprozesse führt zur Bildung von Kohlenmonoxid (CO). Darüber hinaus gehen im Zuge der Verbrennung aus thermischen Spaltprozessen Wasserstoff (H₂) sowie weitere, niedere Kohlenwasserstoffe (HC) als Spaltprodukte des Brennstoffes hervor. Aus dem möglichen Spaltprodukt Acetylen können sich durch Anlagerungsprozesse unter weiterer Wasserstoffabspaltung zyklische und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bilden. Dieser Mechanismus wird als Grundlage der Bildung von PM (*particulate matter*) diskutiert.^[211] In weiteren Additions- und Dehydrierungsreaktionen der PAK wächst deren Kohlenstoffanteil und es bilden sich graphitähnliche Primärpartikel, die sich in der Brennkammer anreichern. In Folge von Oberflächenwachstum und Koagulation mit weiteren Primärpartikeln

⁷ HC bezeichnet dabei die Gesamtheit an Kohlenwasserstoffen, die als Summenparameter erfasst wird.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung und Schadstoffgehalt von Motoremissionen.

(a) Zusammensetzung des Abgasstroms ei- nes Otto-Motors. ^[194]		(b) MAK-Werte der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten im Vergleich zu Diesel-Emissionen. ^[210]		
Komponente	Abgasanteil [Vol.-%]	Stoff	MAK ¹ -/TRK ² -Wert [mg/m ³]	Emissionswerte [mg/m ³]
N ₂	71,0	EC ³	0,3	250
CO ₂	18,0	NO ₂	6	300
H ₂ O	9,3	NO	30	2700
O ₂ & Edelgase	0,7	SO ₂	5	350
		CO	33	1000
CO	0,85	¹ MAK: Maximale Arbeitsplatzkonzentration		
NO _x	0,095	² TRK: Technische Richtkonzentration		
HC	0,05	³ EC: Elementarer Kohlenstoff		
PM	0,005	(bezogen auf PM, <i>particulate matter</i>)		

und Kohlenwasserstoffen bilden sie große Rußpartikel in der Dimension einiger hundert Nanometer,^[212] die zugleich Träger sowohl weiterer organischer als auch anorganischer Materialien darstellen.⁸ In Abhängigkeit des Anteils schwefel- und stickstoffhaltiger Verbindungen des fossilen Materials enthält das Abgas zudem Spuren von Schwefeloxiden (hauptsächlich SO₂) und Stickoxiden (NO_x: N₂O, NO, NO₂) als Sekundäremissionen. Bei Verbrennungstemperaturen über 1500 K resultiert zudem eine vergleichsweise höhere Konzentration an Stickoxiden aus der Umsetzung des Luftstickstoffs gemäß der Gleichgewichtsreaktion (4.4):



Die aus der unvollständigen Verbrennung resultierenden Komponenten beziehungsweise Sekundäremissionen machen hierbei etwa 1 Vol.-% des Abgasstroms aus. Mit der rasant zunehmenden Industrialisierung und dem steigenden Anspruch an Mobilität traten die damit einhergehenden Probleme in den 1940er, 1950er und 1960er Jahren immer deutlicher zu Tage.^[214] Hohe Fahrzeugkonzentrationen sorgten in Ballungsräumen für einen beträchtlichen Ausstoß der Primär- und Sekundäremissionen in die Atmosphäre, die zur massiven Beeinträchtigung von Mensch und Ökosystem führten. NO_x, SO₂, PM und viele der emittierten Kohlenwasserstoffe besitzen eine für den Menschen reizende, toxische oder kanzerogene Wirkung. Ökologisch trägt NO zum Ozonabbau bei, während NO₂ in Zusammenhang mit HC-Komponenten eine bedeutende Rolle

⁸ Die Bezeichnung PM schließt daher gemäß einer Definition der EPA (*Environmental Protection Agency*) generell alle festen und – mit Ausnahme von H₂O – flüssigen Bestandteile des Abgases ein, die sich bei einem genormten Testverfahren an Filtermaterialien abscheiden lassen.^[213]

als Vorläufersubstanz bei der Bildung von Photooxidantien und atmosphärischem Ozon (Sommersmog) spielt. Die Umsetzungsprodukte von SO_2 und NO_2 mit Wasser führen zur Bildung von saurem Regen. Kohlenmonoxid schließlich ist ein starkes Atemgift, das insbesondere bei Personen mit Herz-Kreislauf-Schwäche bereits in geringen Konzentrationen zu ersten Symptomen führen kann.

In Tabelle 4.4a ist die Zusammensetzung des Abgasstroms eines Otto-Motors angegeben. Tabelle 4.4b stellt MAK-/TRK-Werte der schädlichen Komponenten den Abgaskonzentrationen eines Diesellabgases⁹ gegenüber. Ein wachsendes ökologisches Bewusstsein und dessen Einzug in die Gesetzgebung führte 1966 in Kalifornien zu ersten gesetzlich festgelegten Emissionsgrenzwerten.^[194] Strategien zur Reduktion von Abgasen bauen auf:

1. Primärmaßnahmen: Verringerung der Rohemissionen über Fahrzeugtechnik und Motorendesign.
2. Sekundärmaßnahmen: Heterogen katalysierte Abgasnachbehandlung zur Umwandlung der Rohemissionen.
3. Kombinationen aus Abgasnachbehandlung und geregelter Motorbetrieb, um eine optimale Funktion des Nachbehandlungssystems zu gewährleisten.

⁹ 2007 wurde die Toxizität von Dieselmotoren erneut als krebserzeugend, Kategorie II eingestuft.^[216]

Tabelle 4.5: Abgasgrenzwerte für Diesel- und Benzin-PKW nach Euro-I bis Euro-IV.^[215]

	Gültig ab	CO [g/km]		HC [g/km]	NO _x [g/km]		HC+NO _x [g/km]		PM [g/km]
		Benzin	Diesel	Benzin	Benzin	Diesel	Benzin	Diesel	Diesel
Euro I (91/441/EWG)	01.07.1992	3,16	3,16	–	–	–	1,13	1,13	0,18
Euro II (94/12/EG)	01.01.1996	2,2	1,0	–	–	–	0,5	0,7	0,08
Euro III (98/69/EG)	01.01.2000	2,3	0,64	0,2	0,15	0,5	–	0,56	0,05
Euro IV (98/69/EG)	01.01.2005	1,0	0,5	0,1	0,08	0,25	–	0,3	0,025

Tabelle 4.6: Abgasgrenzwerte für Diesel- und Benzin-PKW nach Euro-V bis Euro-VI.^[215]

	Gültig ab	CO [g/km]		HC [g/km]	NO _x [g/km]		HC+N _x [g/km]	PM [g/km]
		Benzin	Diesel	Benzin	Benzin	Diesel	Diesel	Diesel
Euro V (EG/715/2007)	01.09.2009	1,0	0,5	0,1	0,06	0,18	0,23	0,005
Euro VI (EG/715/2007)	01.09.2014	1,0	0,5	0,1	0,06	0,08	0,17	0,005

Die hierauf 1970 im Rahmen des *US Federal Clean Air Act*^[213] gesetzten Richtlinien und die Gesetzgebung ab 1975 konnten nicht mehr allein durch verbesserte Motorentechniken erreicht werden und brachten den Durchbruch für die katalytische Abgasnachbehandlung.^[194, 214] In der Europäischen Union wurden 1985 erste strikte gesetzliche Regelungen für Personenkraftwagen (PKW) verabschiedet.^[194] Seit 1992 werden die europaweit festgelegten Abgasgrenzwerte für PKW und leichte Nutzfahrzeuge in den so genannten Euro-Normen zusammengefasst,^[217] deren aktuelle und zukünftige Emissionsgrenzwerte Tabelle 4.5 und 4.6 entnommen werden können. Sie stellen die Zielgrößen für Fahrzeugtechnik und katalytische Abgasnachbehandlung dar und definieren die Ansprüche an eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Katalysatortechnologien.

4.4.2 Abgaszusammensetzungen in Abhängigkeit der Motorbetriebsweise

Üblicherweise werden technische Katalysatoren etwa in der Produktion auf einen energie- und ressourcenschonenden Einsatz optimiert. Zielsetzungen sind somit hohe Ausbeuten bei einfach zu gewährleistenden Reaktionsbedingungen. Nichtsdestotrotz sind die äußeren Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur, Massendurchfluss, Feedzusammensetzung, etc.) sowie entsprechend Aufbau und Auslegung des Reaktors der optimalen Performance (Umsatz, Selektivität) eines Katalysators untergeordnet und können im Rahmen der Prozessführung angepasst beziehungsweise im Hinblick auf eine wirtschaftliche Betriebsweise optimiert werden.

Katalysatorsysteme zur Abgasnachbehandlung erfordern eine inverse Herangehensweise. Die Abgasnachbehandlung etwa bei Nutzfahrzeugen erfordert ein komplexes Zusammenspiel fahrzeug-, verfahrens- und chemietechnischer Lösungen, in welchem der effektive Autoabgaskatalysator oder die effektiven Konvertersysteme nur einzelne Bauelemente darstellen. Verschiedene Typen von Verbrennungsmotoren mit unterschiedlichen Betriebsmodi in variablen Umgebungsbedingungen stellen individuelle Ansprüche an das Nachbehandlungssystem und den Katalysator. Tabelle 4.7 zeigt Abgaszusammensetzungen und -temperaturen von Otto-, Otto-Mager- und Dieselmotoren. Abbildung 4.7 gibt in Abhängigkeit der Motorbetriebsweise die jeweils erforderlichen Konverterelemente (und spezielle Betriebsmodi) an, die aktuell eingesetzt

Tabelle 4.7: Schadstoffgehalte in Abgasen (exemplarisch in Abhängigkeit des Motorentyps).^[194]

Motor	CO [%]	HC [ppm]	NO _x [ppm]	PM [g/kWh]	O ₂ [%]	λ [-]	T [°C]
Diesel	0,01-0,05	10-100	50-300	0,01-0,1	3-20	>1	80-500
Otto, Magermix	0,05-0,5	500-5000	100-1000	0,01-0,1	0,5-5	>1	100-850
Otto	0,3-1	100-1000	50-2500	-	0,1-1	1	150-1000
Otto, CNG	0,05-0,1	1000-5000	50-1500	-	0,1-1	1	100-1000

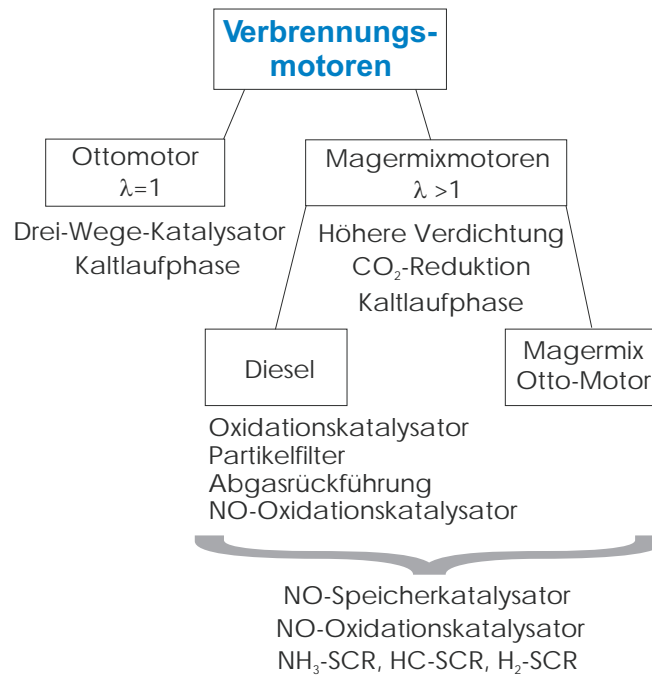


Abbildung 4.7: Motoren und Herausforderungen der Abgaskatalyse.^[218]

werden oder sich in der Entwicklung befinden.

Die in Tabelle 4.7 zusammengestellten Anteile an CO, HC und NO_x hängen dabei von dem für den jeweiligen Motorbetrieb benötigten Verhältnis von Luft und Kraftstoff (*air-to-fuel ratio*, A/F) ab:^[194]

$$A/F = \frac{\text{Motorverbrauch: Masse an Luft}}{\text{Motorverbrauch: Masse an Kraftstoff}} \quad (4.5)$$

Um eine Aussage unabhängig der Kraftstoffzusammensetzung treffen zu können wird häufig ausschließlich der so genannte λ -Wert betrachtet:^[194]

$$\lambda = \frac{A/F \text{ des Motors}}{A/F \text{ eines stöchiometrisch arbeitenden Motors}} \quad (4.6)$$

mit $\lambda < 1$ fette Bedingungen (*rich*)
 $\lambda > 1$ magere Bedingungen (*lean*)

Otto-Motoren werden unter stöchiometrischen Bedingungen bei Werten um $\lambda = 1$, Diesel- und Otto-Mager-Motoren unter mageren Bedingungen mit $\lambda > 1$ betrieben. Die effektiven A/F-Betriebsbedingungen werden dabei meist aus der Abgaszusammensetzung zurückberechnet.^[194]

4.4.3 Entwicklung von Abgaskatalysatoren

Allgemeiner Anspruch der Abgasnachbehandlung ist, einerseits den äußeren Bedingungen angepasste Katalysatorlösungen zu finden, die andererseits flexibel in einem breiten, variablen Betriebsbereich stets ein Verhalten zeigen, das verfahrenstechnische Anforderungen und gesetzliche Vorgaben erfüllt. Wichtigste Aspekte sind:^[214]

- Funktionalität bei niedrigen Temperaturen
- Stabilität gegenüber hohen Temperaturen
- Hohe Resistenz gegenüber Katalysatorgiften
- Hohe mechanische Stabilität (gegenüber Vibrationen, Gaspulsen)
- Geringes Gewicht, niedriger Platzbedarf
- Kostengünstige zur Massenfertigung taugliche Produktionstechnologie

Die Entwicklungsschwerpunkte konzentrierten sich historisch zunächst auf die katalytische Abgasnachbehandlung von Benzinmotoren. Dem Abgas aus fett betriebenen Motoren wurde Sauerstoff zugegeben, wobei die oxidative Umsetzung von CO und HC im Vordergrund stand. Erste Abgasreinigungssysteme der 1970er Jahre verwendeten zunächst Pt-haltige *bead*-Katalysatoren, Schüttungen zylindrischer Formkörper mit Durchmessern bis zu 4,0 mm. Es kam jedoch zu hohen Gasbypässen und die gegeneinander beweglichen Kugeln hielten den hohen mechanischen Belastungen durch Vibrationen des Fahrzeugs auf Dauer nicht stand.^[214]

Zeitgleich wurde daher – auch in Hinblick auf die in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Vorteile – an der Entwicklung monolithischer Formkörper gearbeitet, die diese Probleme umgehen. Neben den für die Fahrzeugleistung zwingend erforderlichen niedrigen Druckverlusten erfüllen Monolithsubstrate zudem alle vorangehend aufgeführten Forderungen des Fahrzeugbaus.^[194] Autoabgas-Konverter auf Basis keramischer Monolithe setzen sich im Allgemeinen aus drei Bauteilen zusammen:^[194]

1. Keramikwabenkörper/Monolith als Träger des Katalysators
2. Umhüllung der Monolithe durch ein keramisches oder metallisches Geflecht zur Isolierung sowie zum Schutz vor mechanischen Beschädigungen
3. Konvertergehäuse aus korrosionsresistentem Stahl zur Fixierung des Katalysatorsystems im Abgasstrom und zur Strömungslenkung.

Gängige Autoabgaskatalysatoren verwenden heute Cordierit-Monolithe mit einer Zelldichte von 400 cpsi (selten bis zu 600 cpsi), was einer Raumdichte von 420 kg/m^3 bei einem Kanaldurchmesser um 1 mm und einer Wanddicke von etwa 0,15 mm entspricht. Kommerzielle Keramik-Monolithe werden in der Regel mit quadratischer oder trigonaler Grundfläche und einer einheitlichen Struktur über die Kanallänge vertrieben. In einem Konvertergehäuse können zwei

bis drei Monolithe in Reihe platziert werden. Der Abstand der einzelnen Wabenkörper wird so gewählt, dass bis zur Anströmung des Folgemonolithen wieder turbulente Strömungsprofile erreicht werden. Technisch eingesetzte Monolithe besitzen meist eine zylindrische oder ovale Geometrie, wobei der Außendurchmesser des Monolithen zwischen minimalem Platzbedarf und dem für den geforderten Umsatz benötigten Katalysatorvolumen (typischerweise 5000 Kanäle) optimiert wird. Werden metallische Wabenkörper eingesetzt, so gelten ähnliche heuristische Vorgaben. Sie können allerdings direkt ohne Gehäuse in den Abgasstrom eingebracht werden.^[194]

Tabelle 4.8 gibt Aktivmaterialien (vor allem der Eisen-Platin-Gruppe) an, die im Rahmen der Entwicklung von Autoabgaskatalysatorsystemen intensiv diskutiert und getestet wurden und stellt sie ihren hier relevanten physikochemischen Eigenschaften gegenüber.

Neben Platinmetallen wurden anfänglich unedlere, kostengünstige Metalle in Betracht gezogen. Systeme mit Cobalt und Nickel zum Beispiel zeigten allerdings nur geringe Aktivitäten und waren hochempfindlich gegenüber Katalysatorgiften wie Blei, Halogeniden und Schwefelkomponenten. Sie verfügten zudem nur über eine geringe thermische Stabilität.^[193, 214, 219]

Ruthenium, Osmium und Iridium bilden flüchtige und zudem toxische Oxide, wodurch insbesondere Osmium unattraktiv wird. Trotz umfangreicher Studien zu Ruthenium konnten aber auch hier keine Materialien identifiziert werden, die ein beträchtliches *leaching* verhindern.^[219] Gleiches gilt für die bei höheren Temperaturen flüchtigen Iridiumoxide.^[214]

Platin, Palladium und Rhodium liegen entsprechend ihres Reduktionspotentials über einen breiten Bereich der Betriebsbedingungen metallisch vor. Ihre Oxide sind nicht flüchtig. Platinpartikel allerdings können bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffeinfluss sintern. Palladium bildet unter vergleichbaren Bedingungen stabile Oxide (PdO), die Aktivität, aber kein Sinterverhalten zeigen.^[214]

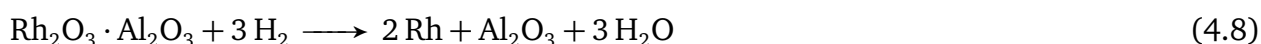
Tabelle 4.8: Aktivmaterialien für Autoabgaskatalysatoren.^[214]

Metall	Ordnungszahl	atomare Masse	Dichte	Smp.	Reduktionspotential ($M_n^+ \rightarrow M^0$)	Verhalten der Oxide (Reaktionsbedingungen)
		[u]	[g/cm ³]	[K]	[V]/(n)	
Pt	77	195,08	21,45	2045	1,19 (2)	instabil
Ir	46	192,22	22,56	2683	1,16 (3)	moderat stabil
Pd	45	106,42	12,02	1825	0,92 (2)	stabil
Rh	76	102,91	12,41	2239	0,76 (3)	stabil
Os	44	190,20	22,59	3327	N/A (2)	leicht flüchtig
Ru	29	101,07	12,37	2583	N/A (2)	leicht flüchtig
Cu	27	63,33	8,96	1357	0,34 (2)	stabil
Co	28	58,93	8,90	1768	-0,28 (2)	stabil
Ni	26	58,69	8,90	1726	-0,30 (2)	stabil
Fe	78	55,85	7,87	1808	-0,44 (2)	stabil

Metallisches Rhodium ist eines der besten Katalysatormaterialien zur NO-Dissoziation und spielt entsprechend eine entscheidende Rolle bei der Reduktion von NO_x (siehe Anhang C, Gleichung (C.4)-(C.7)).^[220] Unter oxidierenden Bedingungen bei hoher Temperatur bilden sich jedoch Oxide, die gemäß Gleichung (4.7) auch Verbindungen mit dem Trägermaterial eingehen können.^[221]



Unter reduzierenden Bedingungen wird das benötigte metallische Rhodium wieder freigesetzt:



Mitunter wurden bi- oder trimetallische Komponenten der vorgestellten Materialien getestet. Pt/Pd/Al₂O₃-Systeme etwa wurden schon in frühen Oxidationskatalysatoren verwendet. Sie zeigen ein geringeres Sinter- und ein verbessertes *light-off*-Verhalten als reines Plat.^[222] Nach wie vor sind sie Stand der Technik in Dieseloxidationskatalysatoren und wurden detailliert charakterisiert.^[223]

Pt/Rh-Systeme wurden zur NO_x-Reduktion fetter Abgaszusammensetzungen herangezogen und werden neben Palladium beziehungsweise Pd/Rh auch in aktuellen Drei-Wege-Katalysatoren eingesetzt.^[214] Einen detaillierteren Überblick über die Entwicklung von Abgaskatalysatoren sowie über Tests und Eigenschaften der untersuchten Aktivmaterialien und Aktivmaterialzusammensetzungen geben *Gandhi et al.*^[219] *Heck* und *Farrauto* zeigen die Evolution einfacher Oxidationskatalysatoren über Drei-Wege-Katalysatoren bis zu Katalysatoren für *ultra low emission vehicles*.^[224] *Eigenberger et al.* stellen die Verfahrenstechnischen Herausforderungen an die Auslegung moderner Autoabgaskatalysatoren zusammen.^[207]

4.4.4 Reaktionsnetz, Kinetik und Modellierung

Der katalytischen Entfernung der toxischen und ökotoxischen Komponenten aus dem Abgasstrom liegen komplexe Reaktionsnetze zugrunde. Exemplarisch ist in Anhang C ein Reaktionsschema der katalytischen Abgasnachbehandlung im Abgasstroms eines Otto-Motors (wie etwa an Pd/Rh/Al₂O₃- oder Pt/Rh/Al₂O₃-Katalysatoren) angegeben, das die meistdiskutierten Haupt- und Nebenreaktionen der relevanten Komponenten des Netzes umfasst.^[194, 225]

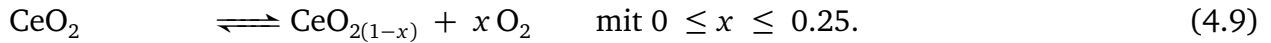
Um die mechanistischen Vorgänge an realen Katalysatoren zu verstehen und Aussagen über ihr Verhalten zu treffen, sind kinetische Modelle zu erstellen. Allgemein ist die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff (oder Stickoxiden) eine der am gründlichsten studierten

heterogen katalysierten Reaktionen, für die schon früh umfangreiche Studien durchgeführt und detaillierte kinetische Modelle entwickelt wurden.^[226–228] Für die Gesamtheit der katalytischen Prozesse bei der Aufreinigung realer (automobiler) Abgase aber existiert kein generell akzeptiertes Modell.^[194, 225] Der umfangreiche Parameterraum einer heterogen katalysierten Reaktion ist für jeden einzelnen Schritt und in Synergie auf das Reaktionsnetz zu betrachten. Komplexere Modelle erfordern Informationen über die parallelen Veränderungen multipler Parameter aus unabhängigen Messungen realitätsnaher Systeme. Die resultierenden Modelle besitzen entsprechend nur für eine bestimmte Katalysatorzusammensetzung, einen begrenzten Reaktionsbereich und spezifische, idealisierte Betriebsbedingungen Gültigkeit. Siehe etwa die von *Ollson et al.* für Drei-Wege-Katalysatoren publizierte Zusammenstellung.^[225] Ein gängiger Ansatz zur Beschreibung der Oxidationsprozesse von CO und HC verwendet eine Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Kinetik (LHHW), wie sie von *Voltz et al.*^[229] an die Betrachtung von Abgasgemischen adaptiert wurde.^[230]

4.4.5 Abgasnachbehandlung von Benzinmotoren

Drei-Wege-Katalysatoren (TWC): Mit der verschärften Gesetzgebung von 1975 setzten sich zunächst edelmetallhaltige Oxidationskatalysatoren zur Abgasnachbehandlung durch. 1977 traten in den USA zudem gesetzliche Beschränkungen auch für NO_x in Kraft. Nach ersten Ansätzen, die zwei Katalysatorbetten verwendeten (I: NO-Reduktion unter fetten Bedingungen; II: Oxidationskatalysator mit Luftzufuhr) rückten Kombinationen von katalytischen Abgasnachbehandlungssystemen mit geregelter Motorbetrieb in den Vordergrund.^[194, 214] Heute stellt der TWC für λ -geregelter Otto-Motoren und seine modernen Ausführungsformen mit *on-board diagnostics* (OBD) die Standardtechnologie zur Abgasnachbehandlung von Benzin-PKW dar.^[207] Ein Abgaskatalysator basiert auf den vorangehend beschriebenen Pd/Rh/Al₂O₃- oder Pt/Rh/Al₂O₃-Systemen. Gemäß der in Anhang C gezeigten Gleichungen (C.1-C.7) findet unter stöchiometrischen Bedingungen ($A/F = 14,7$; $\lambda = 1$) an den Pd- oder Pt-Zentren eine nahezu vollständige Umsetzung von CO und HC zu CO₂ und H₂O statt, während zeitgleich die quantitative Reduktion von Stickoxiden zu N₂ an den Rh-Zentren erfolgt. Wie Abbildung 4.8 deutlich macht, läuft die vollständige Umsetzung nur in einem sehr geringen λ -Fenster um das optimale Kraftstoff/Luft-Verhältnis ab. Beschleunigungs-, Abbrems- oder Schaltvorgänge während des Fahrbetriebes nehmen allerdings großen Einfluss auf das Sauerstoff/Kraftstoff-Verhältnis und es kommt zu Verschiebungen in einen sauerstoffarmen (fetten) oder sauerstoffreichen (mageren) Bereich. Zur Aufrechterhaltung des optimalen Katalysatorbetriebs werden λ -Sonden eingesetzt, die das A/F-Verhältnis über die Messung von Sauerstoffpartialdruckdifferenzen ermitteln und so erlauben, es in Verbindung mit elektronischer Kraftstoffeinspritzung und einer Rückkopplungsschleife gezielt zu steuern.^[231]

Zusätze von Ceroxiden im *washcoat* fungieren als Sauerstoffspeicher, die gemäß der Gleichungen (4.9-4.11) in der Lage sind, im mageren Bereich Sauerstoff aufzunehmen und unter fetten Bedingungen wieder abzugeben:



So kann – bei höheren Temperaturen – geringeren A/F-Schwankungen effektiv begegnet werden.^[207] Die Speicherkapazität (*oxygen storage capacity*, OSC) des Katalysators ist allerdings von der Oberfläche des Speichermaterials abhängig und kann bei Hydrothermalalterung durch das Sintern von Cerpartikeln nachteilig beeinflusst werden.^[232] Additive wie Lanthan^[233] oder Zirkon,^[234] die feste Lösungen mit den Ceroxiden eingehen, erlauben es, durch Einbringung von Sauerstofffehlstellen oder Änderungen der Kristallstruktur die OSC zu verbessern oder – wie bei $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mit Al_2O_3 – ein Sintern zu inhibieren.

Hohen Einfluss auf das Katalysatorverhalten kann hier auch die Aufteilung der eingesetzten Materialien auf zwei *washcoat*-Schichten haben, um etwa inkompatible Promotoren separiert einzubringen. Zweischichtkatalysatoren verwenden Rhodium in der oberen und Platin beziehungsweise Palladium in der unteren Schicht.^[214, 235] Neuere Entwicklungen stellen dementsprechend TWCs vor, die ausschließlich auf geträgertem Palladium basieren, welches mit Alkalimetall- und Lanthanoid-Oxiden dotiert wurde (*Pd-only TWC*).^[214, 236]

Problemen einer anfänglich unzureichenden Aufheizung des Katalysators beim Kaltstart eines

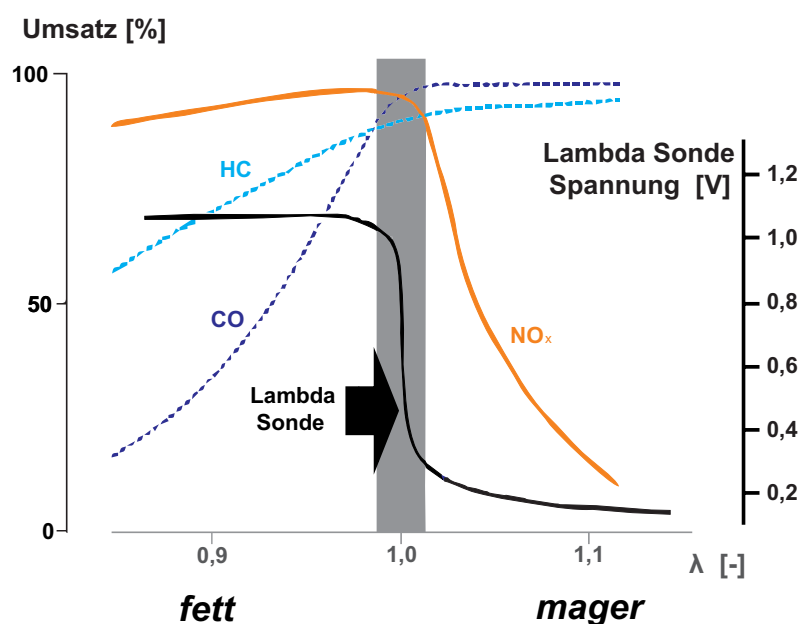


Abbildung 4.8: Schadstoffemissionen als Funktion des Sauerstoff/Kraftstoff-Verhältnisses.^[207]

Wagens werden über die Positionierung des Katalysators nahe des Motors, elektrische Aufheizung oder Katalysatorkaskaden gelöst.^[207]

Katalysatoren für Otto-Mager-Motoren: Neben den Anforderungen zur Senkung der Emissionen von Stickoxiden, Kohlenwasserstoffen und Rußpartikeln im Abgas von Benzin- und Dieselfahrzeugen werden CO₂-Emissionen kritisch in Bezug auf klimatische Veränderungen betrachtet und Konzepte zur Reduktion des CO₂-Ausstoßes entwickelt.^[237] Bei einer höheren Sauerstoffzufuhr kann die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe wesentlich effizienter erfolgen. Aufgrund dieser Tatsache wurden neue Antriebssysteme (so genannte Magerkonzepte) entwickelt, die zu einer Reduktion des Kraftstoffverbrauchs und damit zu einer generellen Emissionsenkung führen.^[238] Das Sauerstoff/Kraftstoff-Verhältnis eines Otto-Magermotors liegt bei $A/F = 25$, weshalb mit dem Prinzip eines TWC gemäß Abbildung 4.8 keine Reduktion der Stickoxide erfolgen kann. Die zu betrachtenden Lösungskonzepte liegen nahe an den für Dieselmotoren entwickelten Methoden (siehe Abschnitt 4.4.6). So bieten Oxidationskatalysatoren in Kombination mit NO_x-Speicher-Reduktionskatalysatoren (NO_x-storage-reduction-catalysts, NSR) eine effiziente Methode, um Stickoxide aus sauerstoffreichen Umgebungen zu Stickstoff zu reduzieren.

4.4.6 Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren

4.4.6.1 Problematik der Austauschbeziehung PM, NO_x

Dieselmotoren arbeiten konstant unter sauerstoffreichen, mageren Betriebsbedingungen und sind im Vergleich zum Otto-Motor aufgrund ihrer hohen Treibstoffausnutzung und den resultierenden geringeren Emissionen an CO und CO₂ attraktiv. Ihre durchschnittlich geringere Ver-

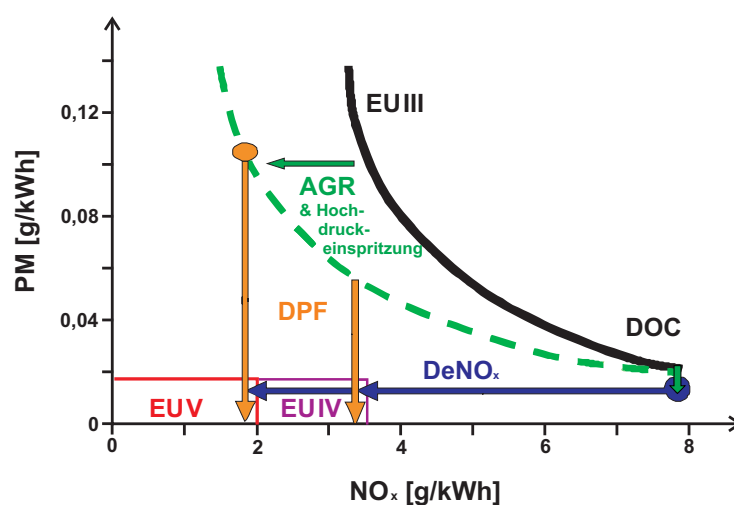


Abbildung 4.9: Katalysatortechnologien zur Einhaltung gesetzlicher Vorgaben zu Dieselaabgas (adaptiert von Hausberger^[239]).

brennungstemperatur führt zu einer geringeren Bildung von NO_x , wobei allerdings im Zuge des Verbrennungsprozesses auch höhere Anteile an unverbrannten oder teilverbrannten Kohlenwasserstoffen sowohl in gasförmigem als auch in flüssigem und festem Zustand (Dieselruß) resultieren.^[224]

Die seit den 1980er Jahren geltenden Normen und Emissionsgrenzwerte erfassten bei Dieselmotoren zunächst ausschließlich die Verringerung von PM. Die Rohemissionen von CO, HC und NO_x waren entsprechend gering, so dass sie die geltenden Gesetzesvorgaben erfüllten.^[194] Verschärften Emissionsgrenzen für HC und CO konnte durch den Einsatz von Oxidationskatalysatoren begegnet werden. Eine Entfernung von NO_x analog des TWC ist unter den mageren Bedingungen (5%-15% O_2 im Abgas) nicht möglich. Verschärfungen der NO_x - Grenzwerte konnten aber mit motorischen Maßnahmen eingehalten werden. Eine Abgasrückführung (AGR) erlaubt es etwa, die Verbrennungstemperatur im Motorraum noch herabzusetzen und so den Anteil an Stickoxiden weiter zu verringern. Wie die in Abbildung 4.9 dargestellte NO_x -Ruß-Schere deutlich macht, kann so allerdings kein Einfluss auf den thermodynamischen Zielkonflikt zwischen der Entstehung von NO_x und PM genommen werden. Zwar konnte darüber hinaus die Entstehung von PM durch veränderte Einspritzprozesse verringert werden,^[214] die Toxizität der verbleibenden PM^[216] erfordert jedoch, diese über Dieselpartikelfilter (DPF) vollständig zu entfernen. Mittels Abgasrückführung konnten die NO_x -Emissionen soweit gesenkt werden, dass zunächst bis zur Einführung der Euro-III-Norm keine weiteren katalytischen Verfahren nötig sind.^[240] Die hier und in folgenden Normen festgehaltenen Grenzwerte bedingen jedoch, dass Dieselfahrzeuge zusätzlich zu Oxidationskatalysator und Partikelfilter mit Konvertern ausgestattet sein müssen, die eine effektive NO_x -Reduktion ermöglichen.

4.4.6.2 Katalysatorelemente zur Abgasnachbehandlung von Dieselmotoren

Dieseloxidationskatalysatoren, DOC: Oxidationskatalysatoren zur Entfernung von CO und HC nach den Gleichungen (C.1-C.3) unter Sauerstoffüberschuss (zum Teil durch nachträgliche Luftzufuhr) gehören zu den ersten angewandten Abgaskatalysatoren.^[214] Zur Anwendung in realen Dieselabgasen müssen hohe Aktivitäten zur Umsetzung von CO und HC auch bei Temperaturen kleiner 200°C erzielt werden. Die Oxidation von SO_2 und die resultierende Bildung von H_2SO_4 sind zu vermeiden. Durch die erhöhten Konzentrationen an höhermolekularen – bei niedrigeren Temperaturen flüssigen – Kohlenwasserstoffen müssen poröse Materialien zur Verfügung stehen, um diese bei geringeren Temperaturen speichern und mit dem Erreichen höherer Temperaturen (ab 250°C) zur Oxidation freizugeben. Gegen die sich im Rahmen dieser Prozesse in den *washcoat* einlagernden, desaktivierenden Komponenten – wie Zink, Phosphor und Calcium – müssen geeignete Lösungen gefunden werden.^[224] Eine ausführliche reaktionstechnische Beschreibung für ihren Einsatz in Nutzfahrzeugen gibt *Clerc*.^[241]

Die heute kommerziell verwendeten Dieseloxydationskatalysatoren bestehen meist aus Pd/Pt/ γ - Al_2O_3 ^[223, 242] sowie HC-Speicherkomponenten wie Zeolithen.^[214]

Entfernung von Stickoxiden, DeNO_x: Technologien zur reduktiven Entfernung von Stickoxiden aus sauerstoffreichen Abgasströmen bei Magermix- und Dieselmotoren sind NO_x-Speicher-Reduktionskatalysatoren (NSR) oder die selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Kohlenwasserstoffen oder Ammoniak (HC-SCR, NH₃-SCR).

NSR-Katalysatoren bestehen neben dem Trägermaterial aus einer Oxidationskomponente und einer NO_x-Speicherkomponente. Einem auf γ - Al_2O_3 geträgerten Pt-Katalysator werden basische Oxide oder Carbonate der Alkali-/Erdalkali-Metalle zugesetzt, die in der Lage sind, NO unter mageren Bedingungen an den Pt-Zentren zu NO₂ zu oxidieren und als Nitrat zu speichern.^[240, 243] Ein kurzzeitiges Umschalten in den fetten Bereich erlaubt den Katalysator zu regenerieren, indem Nitrate durch den Überschuss an Kohlenwasserstoffen unter Bildung von CO₂ und H₂O zu Stickstoff reduziert werden.^[231, 238] Als basische Komponente setzt sich BaO durch, da es zum einen eine ausreichende Elektronegativität zur effektiven Speicherung von NO₂ besitzt und zum anderen die durch eine SO₂-Vergiftung entstehenden Sulfate bei vergleichsweise niedriger Temperatur regeneriert werden können.^[207]

In der HC-SCR werden unverbrannte Kohlenwasserstoffe (und CO) zur Reduktion der Stickoxide eingesetzt. Dabei ist zwischen einer passiven HC-SCR und einer aktiven HC-SCR, die spritintensiver auf der Nacheinspritzung von Kraftstoff beruht, zu unterscheiden.^[244] Als Katalysatoren werden Al₂O₃-geträgerte Pt- und Ir-Katalysatoren sowie kupfergetauschte Zeolithe (Cu/ZSM-5) in Bezug auf ihre Aktivität, ihre N₂-Selektivität und ihr Desaktivierungsverhalten diskutiert.^[231, 238, 244, 245]

Die katalysierte Hydrolyse einer (separat zu tankenden) wässrigen Harnstofflösung zu NH₃ und CO₂ stellt das Reduktionsmittel der NH₃-SCR zur Verfügung. V₂O₅/WO₃/TiO₂-Katalysatoren und eisengetauschte Zeolithe (Fe/ZSM-5) werden als Katalysatoren eingesetzt, um Stickoxide und Ammoniak in einer Komproportionierungsreaktion gemäß Gleichung (4.12) und (4.13) umzusetzen.

Im Standard-SCR-Verfahren reagiert ein stöchiometrisches Verhältnis von Ammoniak und NO unter Luftzufuhr zu Stickstoff und Wasser:^[246]



Der vorangehende Einsatz eines NO-Oxydationskatalysators (wie Pt/Al₂O₃) erlaubt auch die mit einer um das 13fache höheren Geschwindigkeitskonstante deutlich schnellere *fast*-SCR Reaktion gemäß Gleichung (4.13) bei verringertem Katalysatorvolumen zu nutzen. Hierzu muss ein stöchiometrisches Verhältnis von NO zu NO₂ von 1:1 generiert werden:^[247]



Der NH_3 -SCR liegt ein komplexes Reaktionsnetz zugrunde, das den Betrieb bei definiert eingestellten Verhältnissen der Stickstoffkomponenten erfordert, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Zusätzliche Oxidationskatalysatoren (*slip*-Katalysatoren) werden benötigt, um einen Ammoniaküberschuss zu oxidieren.

Dieselpartikelfilter, DPF: Dieselpartikelfilter nutzen Adhäsionsprozesse von Dieselrußpartikeln, indem Dieselabgase durch eine poröse Wand (Wandstromfilter) oder entlang einer Wand (Durchflussfilter) geführt werden, um sie aus dem Abgasstrom zu entfernen. Hierzu wurde eine Reihe an Keramik-, Sintermetall- und SiC-Filtern entwickelt, von denen insbesondere Wandstromfilter wie *wall-flow* Monolithe betrachtet werden. Die Zellstruktur ist hierbei von Kanal zu Kanal wechselseitig verschlossen, so dass Abgase in einen Kanal geführt, durch die poröse Kanalwand gezwungen und über einen benachbarten Kanal abgeführt werden.^[214]

Um einen Druckanstieg des Abgasstroms zu vermeiden, ist eine regelmäßige Regenerierung durch Verbrennung der PM zu CO_2 und H_2O erforderlich. Die Abbrandtemperatur von über 600°C wird jedoch im Betrieb mit Dieselmotoren nicht erreicht. Bei hohen Abgastemperaturen ($250\text{--}400^\circ\text{C}$) kann dies kontinuierlich in Kombination mit einem Oxidationskatalysator erfolgen (CRT, *continuously regenerating trap*), der zunächst NO zu NO_2 oxidiert, das nachfolgend gemäß Gleichung (4.14) als Oxidationsmittel zur Verfügung steht.^[207]



Da für PKW im Stadtverkehr meist Abgastemperaturen unter 200°C vorherrschen, umfassen Alternativen die Kombination von Filtern und vorgelagerten Oxidationskatalysatoren, Nachspritzung (zur Erhöhung der Temperatur) und Dieseladditiva wie CeO_2 (zur Reduktion der Abbrandtemperatur), die Kombination von Filtern mit katalytisch aktiven Beschichtungen und vorgelagerten Oxidationskatalysatoren oder die Integration des Oxidationskatalysators in den Filter.^[214]

Für moderne Dieselanwendungen, wie das von Daimler vorgestellte BLUETEC System,^[248] sehen Entwickler eine sequenzielle Anwendung von DOC, NSR, DPF und NH_3 -SCR vor.

4.5 Alternative und komplementäre Entwicklungsfelder für Monolithreaktoren

4.5.1 Einsatzbereiche und Forschungsschwerpunkte für heterogen katalysierte Gas- und Mehrphasenreaktionen

Die auf dem Gebiet der Abgasnachbehandlung mit Monolithreaktoren erzielten Erfolge machten die Technologie in den letzten Jahrzehnten auch für Entwicklungsfelder jenseits automobiler

Anwendungen attraktiv.^[249] Die Ausnutzung der beschriebenen Vorteile in der Gasphasenkatalyse führte zur Evaluierung monolithischer Reaktoren für eine Reihe weiterer katalytischer Prozesse:^[206]

- Verbrennungsreaktionen
- Oxidationsreaktionen
- Hydrierungen oder Dehydrierungen
- Methanierung

Resultierende technische Monolithanwendungen stellen allerdings nach wie vor hauptsächlich Gasreinigungsprozesse dar. Neben Abgaskatalysatoren für Motoren mit Benzin-, Diesel- oder Biogasverbrennung sowie für Verbrennungskraftwerke werden Monolithe zur Entfernung von Ozon oder flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC, *volatile organic compounds*) eingesetzt. In einem Übersichtsartikel von Heck *et al.*^[205] werden darüber hinaus der Einsatz zur katalytischen Verbrennung in Gasturbinen, zur Wasserstoffgewinnung für Brennstoffzellen, zum *steam reforming* von Kohlenwasserstoffen, für WGS-Reaktionen (*water gas shift*) und – ebenfalls in Verbindung mit Brennstoffzellentechnologien – zur selektiven Oxidation von CO aus einem CO/H₂-Gemisch diskutiert.

Neben der Ausdehnung der Forschungsbemühungen in der Gasphasenkatalyse wurde ein hoher Forschungsaufwand zur Entwicklung monolithischer Reaktionssysteme betrieben, die alternative Verfahrensweisen zu Mehrphasenreaktionen in *trickle bed* und *slurry* Reaktoren bieten. Über die aufwendigere Katalysatorpräparation und geringere Katalysatorbeladung werden auch hier Vorteile in Energiebedarf und Sicherheitsaspekten, eine hohe Katalysatorausnutzung und insbesondere eine vereinfachte Katalysatorabtrennung erzielt.^[195] Untersuchungen zum Einsatz von Monolithreaktoren/-katalysatoren in der Mehrphasenkatalyse umfassen:^[206]

- Hydrosulfurierung
- Kohleverflüssigung
- Dibenzothiophensynthesen
- Hydrierung und Dehydrierung aromatischer Komponenten
- Oxidationsreaktionen

Ein erstes technisches Einsatzgebiet für Monolithe in der Flüssigphase stellte das Anthrachinonverfahren zur Synthese von H₂O₂ dar. Die in einem Teilreaktor ablaufende Reduktion des Anthrachinons erfolgt an monolithbasierten Pd-Katalysatoren.^[195]

Einen hohen Stellenwert zum Verständnis der komplexen physikochemischen Prozesse in und über den Kanälen des Wabenkörpers kommt der detaillierten Modellierung und Simulation von Monolithreaktoren zu. Erste Arbeiten zu Monolithreaktoren gehen auf Finlayson *et al.*^[250, 251] sowie auf Heck *et al.*^[252] zurück. Hierauf aufbauend wurden unterschiedliche mathematische

Modelle entwickelt, die in Hinblick auf Umfang und Detailabdeckung in 1D-, 2D- und 3D-Modelle sowie in Bezug auf ihren Schwerpunkt in Modelle des *washcoats*, der Kanäle oder des kompletten Reaktors unterschieden werden.^[206] Auch hierbei liegt das Hauptaugenmerk auf Anwendungen der Autoabgaskatalyse.^[253, 254]

Chen et al. geben eine Literaturübersicht zu Modellen der Gas- und Mehrphasenkatalyse sowie der Präparations- und Extrudiertechniken.^[206] Die grundlegenden Prinzipien der monolithischen Gasphasenkatalyse wurden unter anderem von *Heck et al.*^[205] zusammengestellt. Ein Übersichtsartikel von *Kolaczowski*^[255] diskutiert detailliert die Herausforderungen der mathematischen Modellierung bezüglich Kinetik, Diffusion, Stofftransport und Wärmetausch. Von *Roy et al.*^[256] existiert analoge Übersichtsliteratur zu Modellen monolithischer Mehrphasenreaktoren mit Schwerpunkten in Hydrodynamik und Stofftransport.

4.5.2 Innovative Reaktorkonzepte unter Einsatz von Monolithen

In den vorangehend aufgeführten Forschungsanwendungen werden Monolithe in Form klassischer Festbettreaktoren verwendet. Im Sinne eines Monolithkatalysators ersetzen sie die unstrukturierte Katalysatorschüttung, wobei prinzipiell nur geringfügige Änderungen an einer umgebenden, konventionellen Reaktorgeometrie nötig sind. Zwei speziell an den Betrieb mit Monolithen angepasste Reaktorgeometrien wurden unter anderem mit einem *monolith loop reactor* und einem *monolith stirrer reactor* für die Mehrphasenkatalyse entwickelt:

Im Betrieb eines *monolith loop reactor*, werden Flüssigphase und Gasphase über einen Monolithkatalysator zirkuliert. Die Kreisführung der Flüssigphase erfolgt über Pumpsysteme, die der Gasphase über Druckdifferenzen. Die Größe eines integrierten Vorratstanks bestimmt, ob eine kontinuierliche oder eine *batch*-Betriebsweise zu betrachten ist.^[257–260] Die einfache Katalysatorabtrennung und der geringe Druckverlust über den Wabenkörper eröffnen neue Reaktionswege. Ein Einsatzbereich stellt etwa die Hydrierung von Nitroaromaten dar.^[261]

Der *monolithic stirrer reactor* dient als Alternative zu *slurry*-Reaktoren. Die monolithischen Strukturen dienen sowohl als Primärträger der Katalysatoren als auch als Rührblätter eines Mischers. Man erhält ein System analog zu einem *spinning basket reactor*, womit man eine deutlich vereinfachte Handhabung durch die im Vergleich zum *slurry reactor* vereinfachte Katalysatorabtrennung gewinnt. Der *monolithic stirrer reactor* wurde anhand der Selektivhydrierung von 3-Methyl-1-penten-3-ol validiert^[262] und findet unter anderem für biokatalytische Untersuchungen Anwendung.^[263] Andere innovative Konzepte diskutieren die Verwendung von Monolithkatalysatoren in Kolonnen zur katalytischen Reaktivrektifikation.^[264]

4.5.3 Einsatz von Monolithen in Hochdurchsatztechnologien

Vereinzelt wird auch der Einsatz von Monolithen in Hochdurchsatzapparaturen beschrieben. *Dellamorte et al.* parallelisierten von *Jankowiak* und *Barteau* entwickelte Quarzreaktoren,^[265] die das Screening strukturierter Katalysatoren (auch bei größeren Durchmessern, < 22 mm) mit einer hohen Temperaturkontrolle erlauben.^[266] Das resultierende 8fach Reaktorsystem ermöglicht, identische Systeme parallelisiert etwa unter Variation der Reaktortemperatur zu betrachten. Als Analytik dient FTIR-*imaging*. Ag-Katalysatoren auf 18 mm α -Al₂O₃-Monolithen wurden für die Epoxidierung von Ethylen eingesetzt. *Moulijn et al.* diskutieren neben anderen Katalysatorgeometrien den Einsatz von Monolithkatalysatoren in parallelisierten *stage II* Testreaktoren für kinetische Studien.^[52]

Ein Hochdurchsatzsystem für ein *primary screening*, das sich direkt den modularen Aufbau monolithischer Wabenkörper zur Generierung miniaturisierter, parallelisierter Reaktoren bedient und sich die intrinsische Aufskalierbarkeit zunutze macht, wurde erstmals am ACA vorgestellt.^[4, 5] Es basiert auf der von *Zech et al.* entwickelten Technologieplattform zur Rastermassenspektrometrie^[67] (siehe Abschnitt 2.2.4.2) und wird vertieft im folgenden Abschnitt beschrieben.



5 Entwicklung des 128-Kanal-Monolithreaktors

Vorangehende Arbeiten zu Konzept, Entwicklung und Validierung einer Hochdurchsatzapparatur auf Basis monolithischer Wabenkörper.

5.1 Grundidee

Bei Verwendung gasdichter Wandmaterialien kann aus monolithischen Wabenkörpern mit einer einheitlichen, parallelen Kanalstruktur ein Reaktorfeld hochparallelisierter *plug-flow* Reaktoren generiert werden. Gepaart mit ortsauflösenden Analysetechniken erlaubt es zeit-, raum- und materialeffiziente Hochdurchsatzexperimente mit einer stark miniaturisierten aber konventionellen Reaktorgeometrie durchzuführen. Setzt man dies für Hochdurchsatzexperimente zur Untersuchung solcher Reaktionen ein, die auch in der technischen Anwendung monolithische Strukturen verwenden, so verspricht der modulare Aufbau von Monolithreaktoren ein vergleichsweise einfaches *scale-up*.^[2, 5, 53]

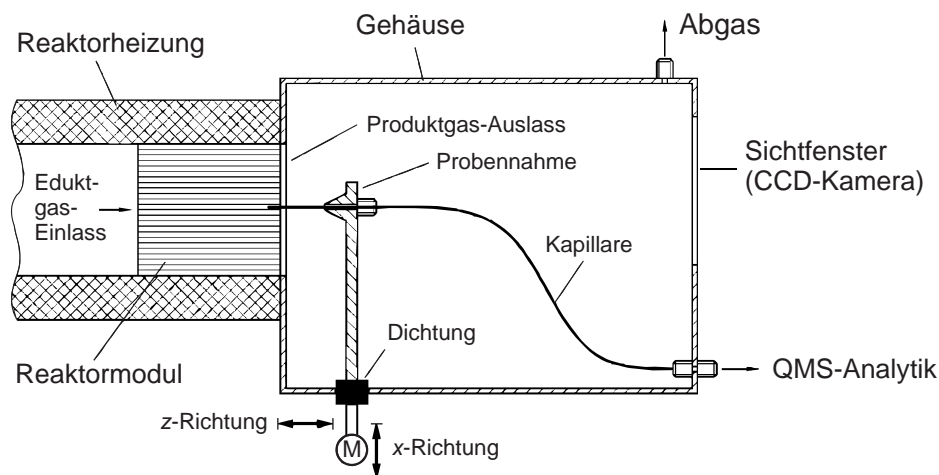


Abbildung 5.1: *scanning*-Massenspektrometrie – adaptierte Skizze des von Zech et al. entwickelten Probennahmesystems.^[5]

5.2 Erste Reaktorgeometrien

Eine erste HTT unter Ausnutzung der Monolith-Strategie wurde im Jahr 2000 am ACA in Arbeiten von *Claus et al.* realisiert.^[4, 5] Wabenkörper aus gasdichter Keramik (Cordierit 410) konnten durch Integration in die von *Zech et al.* beschriebene HT-Plattform zur Rastermassenspektrometrie^[67] als Hochdurchsatzreaktoren nutzbar gemacht werden. Es wird der Einsatz eines Wabenkörpers mit einer Zelldichte von 93 cpsi in einer quadratischen 16 x 16-Matrix beschrieben. Durch die Verwendung einer gasdichten Keramik sind die einzelnen Kanäle als 256 voneinander unabhängige Strömungsrohr-Reaktoren zu betrachten. In die Kanäle kann eine entsprechend große Bibliothek an Katalysatorschüttungen eingebracht werden. Eduktgas wird auf den kompletten Reaktorblock aufgegeben und durchströmt simultan alle in die Kanäle eingebrachten Schüttungen. Das vorgeheizte Gas dient neben einer zusätzlichen Heizung des Gehäuses zur Temperierung der einzelnen Reaktoren. Zur Detektion der Komponenten mittels QMS-Analytik wird eine polyimidbeschichtete Quarzglaskapillare softwaregesteuert zum Kanal und an den Kanalausgang bewegt. Das entwickelte Reaktionssystem erlaubt Messungen bei Temperaturen bis zu 600°C und einem Systemdruck bis 1,5 bar. Tests wurden hiermit unter anderem zur Methan- und CO-Oxidation durchgeführt.^[5] Das *scanning*-MS erlaubt dabei Analysenzeiten von circa einer Minute pro Katalysator/Kanal.

Die in Abbildung 5.1 dargestellte Geometrie des *scanning*-MS und die Untersuchung eingebrachter Katalysatorschüttungen konnten die sich bietenden Vorteile der Monolithstruktur und der MS-Analytik allerdings nicht ausreichend ausnutzen. Validierungsstudien zeigten als nachteilig, dass zwischen der Messung des ersten und des letzten Kanals mehrere Stunden vergehen, in denen alle zu messenden Katalysatoren unter Reaktionsbedingung verbleiben. Der Einsatz von Schüttungen kann zudem bei uneinheitlichem Schüttgut zu abweichendem Druckverlust über den Reaktor und abweichenden Strömungsgeschwindigkeiten beitragen. In Anbetracht der davon abhängigen Rückdiffusion am Reaktorausgang sind Verfälschungen der Messresultate durch Eintrag aus anderen Produktströmen möglich. Es ist also keine optimale Vergleichbarkeit der Katalysatoren gegeben.^[4, 5]

5.3 Ansprüche an eine weiterentwickelte Testplattform

Auf Basis der von *Claus et al.* vorgestellten HTT galt es für die vorliegende Arbeit, nach reaktions- und verfahrenstechnischen Lösungen zur Vermeidung der aufgetretenen Probleme und einer weiteren Annäherung an technische Bedingungen zu suchen.

Es musste sichergestellt werden, dass ein breites Spektrum an Materialien reproduzierbar und vollständig voneinander unabhängig auf katalytische Eigenschaften zu testen ist. Betrachtet man

die in Abschnitt 4 aufgeführten Einsatzgebiete monolithischer Reaktoren, so wird deutlich, dass zur Wahrung des anwendungsorientierten Anspruchs eine Verwendung monolithischer Hochdurchsatzreaktoren nur in Kombination mit einer auf *washcoats* basierenden Katalysatorgeometrie sinnvoll ist. Dies erlaubt gleichsam einheitliche Strömungszustände in den Kanälen zu erhalten.

Auf die komplexere *washcoat*-Präparation muss hierbei allerdings der hohe Grad an Automatisierung der Analysetechnologie übertragbar sein, um auch Zeit- und Arbeitsaufwand der sequentiellen Prozesse zu minimieren, dem hohen Anspruch an Reproduzierbarkeit gerecht zu werden und das HTE nicht zu limitieren.

Weiterführend ist wünschenswert, über die Daten zu Aktivität und Selektivität hinaus vergleichbare Aussagen über die individuelle Desaktivierung der Katalysatoren aus der Analyse zu erhalten. Eine zugrundeliegende Messtechnologie muss somit neben der effektiven Ausnutzung der Monolithgeometrie gewährleisten, jeden Reaktionskanal unter identischen Bedingungen und somit auch nach jeweils gleichen Betriebs- beziehungsweise Messzeiten (TOS, *time-on-stream*) testen zu können.

Im Jahr 2003 wurde innerhalb dieser Rahmenbedingungen von *Lucas et al.*^[2] eine verbesserte Hochdurchsatztechnologie auf Basis gasdichter Wabenkörper vorgestellt, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Claus positiv validiert und im Rahmen industrieller Kooperationen erfolgreich eingesetzt werden konnte. Die Entwicklung der Reaktor-/Katalysatorgeometrie, die resultierenden Präparations- und Messprinzipien sowie die zugehörigen Validierungsexperimente, die der hier vorgelegten Arbeit vorausgingen, werden nachfolgend vorgestellt.

5.4 Reaktorgeometrie und Katalysatorpräparation

5.4.1 Geometrie der Primär- und Sekundärträger

Mit strukturierten *washcoat*-Katalysatoren auf einem Cordierit-Substrat wurde von *Lucas et al.*^[2] einer Annäherung an technische Anforderungen entsprochen. Intrinsisch mussten jedoch auch hier einige Abweichungen von konventionellen Monolithkatalysatoren in Kauf genommen werden.

So erlaubt zwar die Verwendung eines gasdichten Wandmaterials die differenzierte Untersuchung einzelner Reaktionskanäle, jedoch bedingt dies zugleich, dass aus der Diffusion durch die Kanalwand resultierende reaktive Aspekte nicht zum Untersuchungsspektrum der Methodik zählen. Des Weiteren erfordert die gewünschte Untersuchung mit konventioneller *Online*-Analytik den Einsatz von Messkapillaren, die einen Außendurchmesser in einer Größenordnung um 1 mm benötigen, was die Zelldichte einsetzbarer Monolithe auf maximal 100 cpsi limitiert.

Die daher von *Lucas et al.* als Hochdurchsatzreaktoren verwendeten Monolithe werden aus hochgebranntem Cordierit 410 mit einer Zelldichte von 72 cpsi gefertigt und von der Inocer-mic GmbH, Hermsdorf bezogen.

Die Hochdurchsatzanwendung der Monolithreaktoren beziehungsweise des Primärträgers erfordert somit eine Abweichung der Katalysatorgeometrie von konventionell technisch eingesetzten Monolithen. Dahingegen können in Bezug auf den Sekundärträger die Ansprüche voll erfüllt werden: Anstatt der von *Zech et al.*^[67] durchgeführten Untersuchung einzelner Katalysatorschüttungen liegen dem Hochdurchsatzexperiment von *Lucas et al.* katalytisch aktive Materialien in Form der beschriebenen *washcoat*-Beschichtungen an den Kanalwänden zugrunde. Diese Bereitstellung des Katalysators als Wandbeschichtung eines frei durchströmbaren Kanals vermeidet zudem einen möglichen Druckverlust über den Kanal. Sie stellt somit in Hinblick auf vergleichende Hochdurchsatzexperimente (*stage I screenings*) einen generellen Vorteil gegenüber allen Verfahren dar, die vergleichende Untersuchungen an Katalysatorschüttungen durchführen. Die Wandbeschichtung erlaubt außerdem einen intensiveren Kontakt zwischen Katalysator und Reaktanden, als dies etwa mit den von *Senkan et al.*^[66] verwendeten Pellets (vergleiche Abschnitt 2.2.4 beziehungsweise Anhang A.4) möglich ist.

Voraussetzung für die erfolgreiche Integration der *washcoat*-Geometrie in die Hochdurchsatz-technologie ist eine stabile Beschichtung der Monolithwände. Für diese muss eine uniforme Verteilung des *washcoat* in allen Kanälen und über alle Kanäle erreicht werden, um die Vergleichbarkeit zwischen den Reaktoren zu gewährleisten. Tests zeigen, dass hierfür – trotz

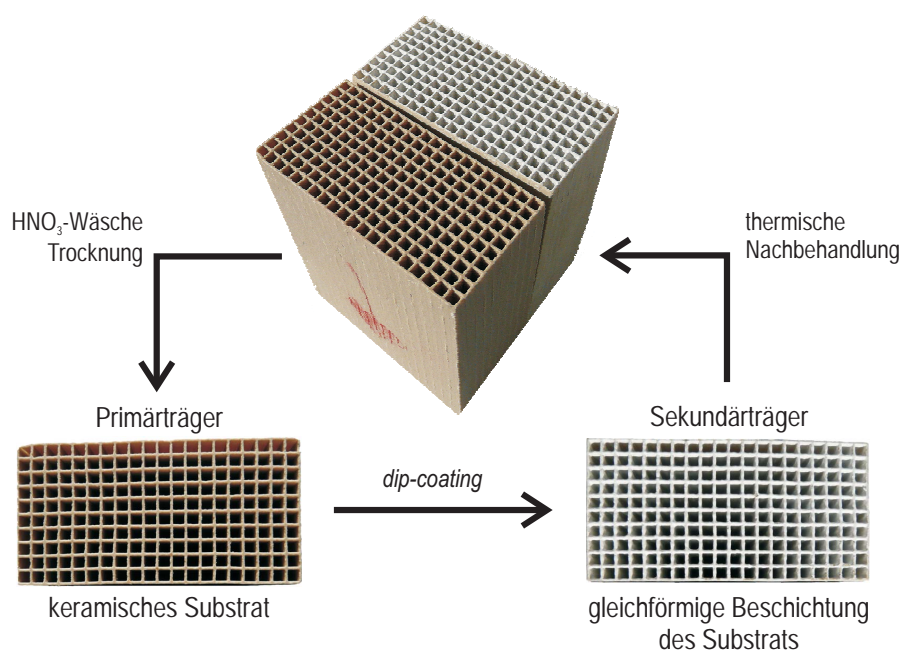


Abbildung 5.2: Verfahren zur Erstellung einer stabilen Beschichtung auf Cordierit-Wabenkörpern.

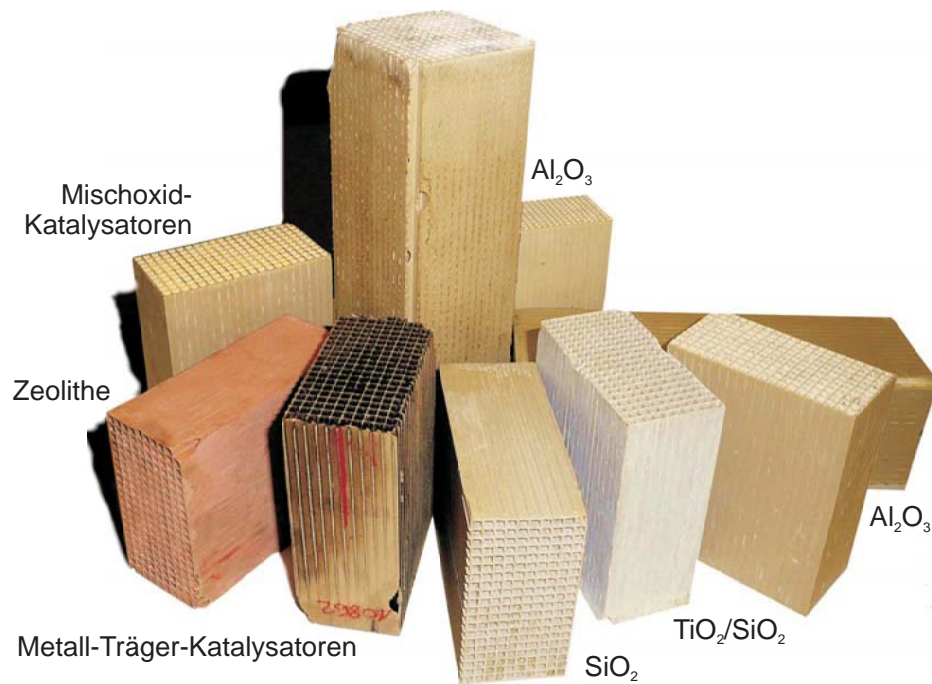


Abbildung 5.3: In der Arbeitsgruppe Claus eingesetzte Monolithreaktoren aus Cordierit 410, Zelldichte 72 cpsi – Vergleich verschiedener Geometrien und einer Auswahl möglicher *washcoats*.

der vergleichsweise schlechten Benetzbarkeit des unporösen Cordierits^[2] – konventionelle *dip-coating*-Prozesse erfolgreich sind. Hierzu werden die Wabenkörper, wie vorangehend beschrieben, in eine viskose Partikelsuspension der designierten Beschichtung getaucht. Zugesezte kolloidale Binder und *surfactants* zur Herabsetzung der Oberflächenspannung führen im Rahmen der Ansprüche zu gleichförmigen, mechanisch und thermisch stabilen Beschichtungen (Abbildung 5.2). Nach Vorschriften etwa von *Moulijn et al.*, lässt sich – wie in Abschnitt 4.2.3 bereits detaillierter beschrieben – eine exakte Kontrolle der Schichtdicke^[195, 267, 268] und der *washcoat*-Morphologie^[269] realisieren.

Über dieses apparativ anspruchslose Verfahren steht ein breites Spektrum an Beschichtungsmaterialien zur Verfügung. Es können dabei – je nach Untersuchungsschwerpunkt – sowohl reine Trägermaterialien als auch bereits vorgefertigte, innovative oder technisch verwendete Katalysatorformulierungen aufgebracht werden. Zu den in der Arbeitsgruppe Claus in dieser Weise eingesetzten Materialien zählen:

- oxidische Träger (Al_2O_3 , SiO_2)^[2, 270]
- Mischoxidträger ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, siehe Anhang B.6.1)
- Metall-Träger- oder Mischoxidkatalysatoren (siehe *Kern et al.*^[95, 271])
- Zeolithe (siehe *Kern et al.*^[95, 271] sowie Anhang B.6.2)

Die Beschichtung erfolgt sowohl am Institut als auch direkt durch industrielle Partner. Abbildung 5.3 zeigt eine Auswahl der realisierten und eingesetzten Monolithbeschichtungen. Dar-

über hinaus ist die Präparation von Kohlenstoffsekundärträgern literaturbekannt.^[272] In der Arbeitsgruppe Claus konnte zudem durch direkte Aufpolymerisation eine stabile Beschichtung polymerer Träger auf Cordierit 410 realisiert werden.^[273]

5.4.2 Verfahren der individuellen Kanalpräparation

Konnten im Rahmen der Präparation von Zech *et al.* vollkommen individuelle Katalysatoren in einen Kanal eingefüllt werden, so limitiert in dem System von Lucas *et al.* die einheitliche Beschichtung eines Wabenkörpers durch *dip-coating* oder Aufpolymerisation die Variation der Katalysatoren einer Monolithbibliothek auf Systeme mit zumindest identischem Ausgangsmaterial beziehungsweise Basis-*washcoat*.

Die Anwendung als Hochdurchsatzreaktor erfordert somit die individuelle Veränderung der Beschichtung jedes einzelnen Kanals. Diese Prozesse müssen folglich auf den uniform auf die Matrix aufgetragenen *washcoat* direkt im Kanal wirken. Eine Veränderung kann beispielsweise die Präparation individueller Katalysatoren bedeuten, unter Nutzung des zuvor aufgetragenen *washcoats* als Sekundärträger. Alternativ können bei einer bereits fertigen Formulierung entsprechend Additive zur Promotierung oder Desaktivierung der Vorlage untersucht werden. In jedem

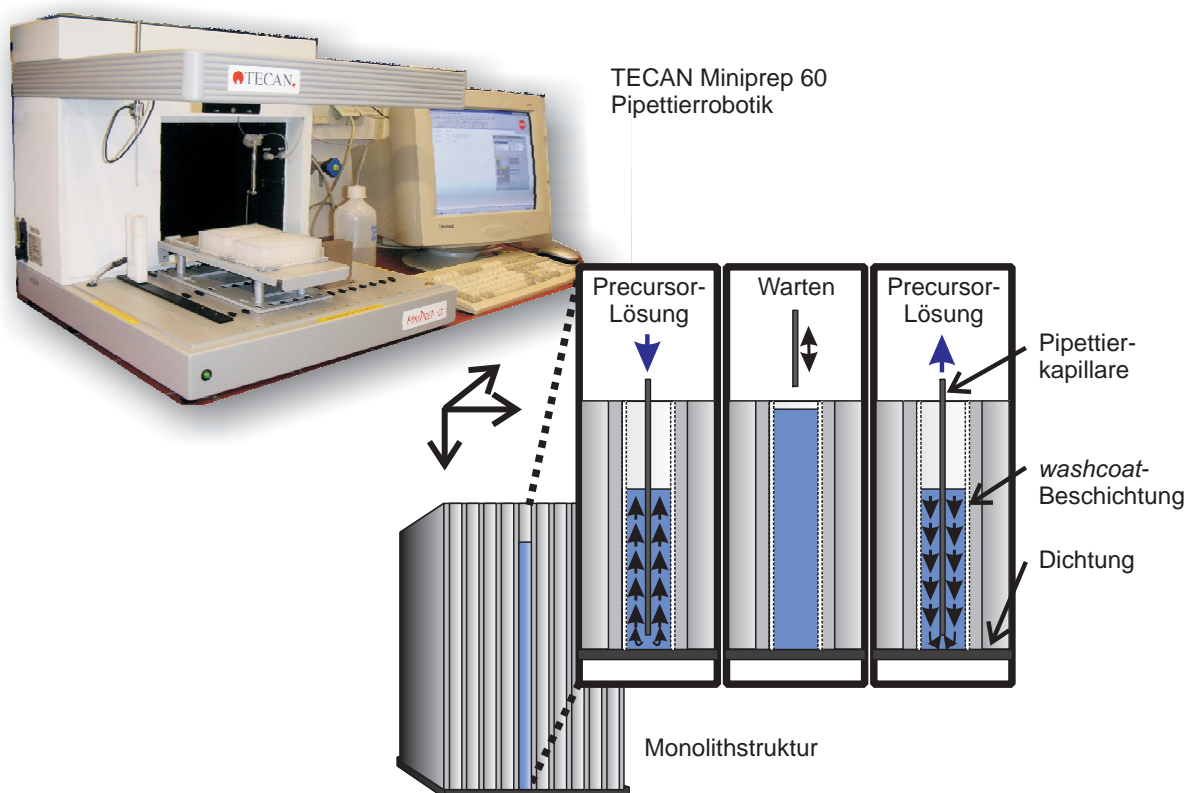


Abbildung 5.4: Schema der automatisierten *incipient-wetness*-Präparation im Monolithkanal.

Fall bieten sich nasschemische Methoden an. Werden unterschiedliche wässrige oder organischen Lösungen entsprechender Vorläuferverbindungen (*precursor*) in den Kanal gebracht, bildet der Kanal eines Monolithen somit nicht nur den Reaktor sondern ebenfalls das individuelle Gefäß zur Katalysatorpräparation.

Neben der Variation des Gehalts oder pH-Wertes einer *precursor*-Lösung, können von Kanal zu Kanal Zusammensetzung, Beladungsdauer und Präparationsmethode variiert werden. Auf diese Weise können Aktivmaterialien, Promotoren oder Vergiftungskomponenten einzeln, in Folge oder in Kombination auf den *washcoat* gebracht werden. Alle in einem Wabenkörper synthetisierten Systeme werden hier im Folgenden als (Monolith-)Bibliothek bezeichnet.

Zur Katalysatorsynthese unter Einsatz eines bereits bestehenden *washcoats* als Sekundärträger werden aus den in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Synthesemethoden üblicherweise drei Verfahren eingesetzt:^[204] Auffällung (DP, *deposition-precipitation*), Ionenaustausch und Imprägnierungsmethoden. Generell können all diese Verfahren auch zur Erstellung einer Monolithbibliothek angewendet werden, sofern die individuelle Behandlung der Kanäle in mindestens einer Synthesestufe apparativ möglich ist. Von *Lucas et al.*^[2] wurden zunächst zwei Methoden zur Katalysatorpräparation einer Bibliothek für Monolithe mit oxidischem *washcoat* erfolgreich durchgeführt (vergleiche auch Abschnitt 2.2.2):

- DP erlaubt Metallpartikel auf dem Träger zu immobilisieren, indem diese durch die Zersetzung von Harnstoff in Form ihrer Hydroxide aus einer *precursor*-Lösung gefällt werden. Diese Präparation kann im Monolithkanal realisiert werden. Hierzu wird der Wabenkörper zunächst einseitig abge-

Tabelle 5.1: Bestimmung der Metallgehalte der acht Kanäle einer Monolithspalte durch ICP-OES-Analytik – Reproduzierbarkeitstest der Präparationsmethode: *pseudo-iw*. Präparation eines Alumina-*washcoats* in einem (Pt) und zwei Schritten (1. Pt, 2. Zr), abschließende Trocknung bei 300°C im Trockenschrank.

Gewichtsprozent	Pt	Pt	Zr	Pt-Zr
Theoretisch [Gew.-%]	1	0,5	0,5	1
ICP-OES	Spalte 11	Spalte 12	Spalte 12	Spalte 12
Kanal 1 [Gew.-%]	1,08	0,53	0,64	1,17
Kanal 2 [Gew.-%]	1,06	0,45	0,57	1,02
Kanal 3 [Gew.-%]	0,96	0,74	0,56	1,30
Kanal 4 [Gew.-%]	1,22	0,65	0,65	1,30
Kanal 5 [Gew.-%]	1,19	0,65	0,61	1,26
Kanal 6 [Gew.-%]	1,23	0,64	0,65	1,29
Kanal 7 [Gew.-%]	1,08	0,47	0,64	1,11
Kanal 8 [Gew.-%]	1,04	0,63	0,61	1,24
Mittelwert [Gew.-%]	1,108	0,595	0,616	1,211
Standardabweichung	0,096	0,101	0,035	0,103

ichtet und die Kanäle mit den entsprechenden *precursor*-Lösungen befüllt. Die Harnstofflösung wird einzeln zudosiert und die Lösungen im Kanal durchmischt. Nachfolgend wird der so befüllte Monolith im Ganzen auf 80°C erhitzt, was die Zersetzung des Harnstoffs unter Bildung von Hydroxid-Ionen $(H_2N - CO - NH_2(aq) + 3H_2O \rightarrow CO_2(g) + 2NH_4^+(aq) + 2OH^-(aq), T > 333K)$ und somit die Fällungsreaktion aus der *precursor*-Lösung induziert. Die Hydroxide scheiden sich auf dem *washcoat* ab. Nach individueller Entfernung der Lösungen aus den Kanälen steht die Bibliothek der resultierenden Metall-Träger-Katalysatoren zu Tests zur Verfügung.^[2]

- Ein weiterer Zugang zu Metall-Träger-Katalysatoren im Monolithkanal besteht in der individuellen Imprägnierung der Kanäle mit wässrigen oder organischen *precursor*-Lösungen. Auch hierzu wird der Monolith an seiner Unterseite versiegelt. Die einzelnen Kanäle werden sequentiell imprägniert, indem sie für eine Zeitspanne von 2-10 Sekunden mit *precursor*-Lösung befüllt werden. Die Zeitspanne wird dabei so gering bemessen, dass der *washcoat* eines Kanals gerade vollständig gesättigt wird. Auf diese Weise wird eine *pseudo-incipient-wetness*-Präparation erzielt, aus der nach abschließender Vorbehandlung/Aktivierung die fertige Katalysatorbibliothek hervorgeht. Der Metallgehalt des Zielsystems kann exakt kontrolliert werden, sofern für den verwendeten Träger das Porenvolumen beziehungsweise genauer die Aufnahmekapazität des entsprechenden Lösemittels bekannt ist. Exemplarisch bedeutet dies, dass ein eingesetztes Aluminiumoxid mit einer Absorptionskapazität von 500 ml/kg (Wasser) mit einer wässrigen *precursor*-Lösung eines Metallgehalts von 2 Gew.-% gesättigt werden muss, um einen Metall-Träger-Katalysator mit einem Metallgehalt von 1 Gew.-% zu erhalten. Anhand der in Tabelle 5.1 aufgeführten Daten konnte mittels ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) gezeigt werden, dass die Genauigkeit dieser Methode mit Standardmethoden der Präparation von Pulverkatalysatoren wie *incipient-wetness* beziehungsweise trockener Imprägnierung vergleichbar ist.

Erste Präparationen wurden zunächst mit einer der Monolithgeometrien ausgeführt, die der von Zech *et al.* verwendeten Kanalmatrix von 16 x 16 Kanälen und einer Kanallänge von 150 mm entsprach.^[270] Für nachfolgende Bibliotheken wurden Wabenkörper mit einer 10 x 20-Kanalmatrix eingesetzt und die inneren 8 x 16 Kanäle zur Präparation zur Verfügung gestellt. Eine Reduktion der Kanallänge auf nur 75 mm ermöglichte darüber hinaus, mit dem Einsatz eines TECAN Miniprep60™ Pipettierroboters alle präparativen Schritte zur Dosierung und Entnahme der Lösungen in und aus den Monolithkanälen vollständig zu automatisieren. Dies garantiert, neben einer erheblichen Arbeits- und Zeitersparnis, mit uniform dosierten Probemengen und definierten zeitlichen Abständen im Rahmen der Kanalpräparation eine exakt reproduzierbare Synthese. Ein Schema einer Präparation über *incipient-wetness* ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

5.4.3 Uniforme Formierung der Katalysatoren

Nach Abschluss der beschriebenen individuellen Präparation werden die Monolithe zunächst getrocknet. Im Anschluss daran werden die endgültigen Testsysteme durch verschiedene For-

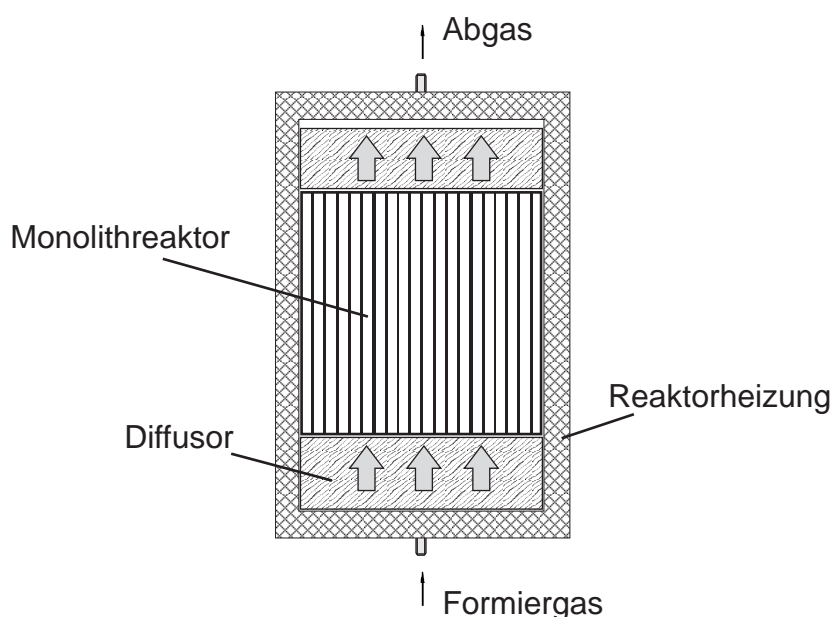


Abbildung 5.5: Schema der eingesetzten Formierapparatur zur uniformen Vorbehandlung der Monolithkanäle.

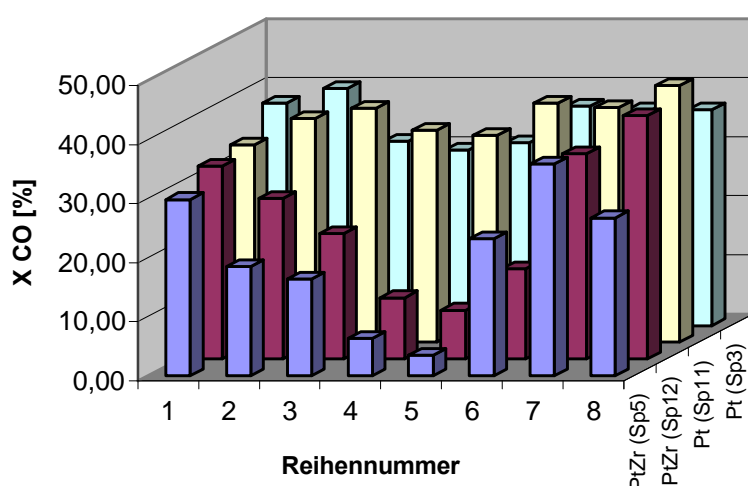


Abbildung 5.6: CO-Umsatz bei 145°C in Spalten (Sp) mit gleicher Katalysatorzusammensetzung (Pt 1 Gew.-%, PtZr je 0,5 Gew.-%, Sekundärträger Al_2O_3).^[270]

Tabelle 5.2: Mittlerer Umsatz an CO ($T=145^\circ\text{C}$) über die acht Kanäle einer Spalte (Sp) gleicher Zusammensetzung und dazugehörige Standardabweichung.^[270]

Aktiv	Sp	$\bar{X}(\text{CO})$	$\sigma(\text{CO})$	$n_{\text{Kanäle}}$
Pt	3	34,97	3,8	8
Pt	11	38,19	3,28	8
PtZr	5	20,03	11,2	8
PtZr	12	23,89	12,04	8

men der Vorbehandlung/Formierung erhalten, wozu optional Kombinationen aus Kalzinierung, Reduktion, Konditionierung oder Hochtemperaturalterung möglich sind. Diese werden für die komplette Monolithbibliothek einheitlich und somit in Bezug auf die Reaktionskanäle hochparallelisiert durchgeführt. Um eine optimale Vergleichbarkeit der einzelnen Katalysatoren zu erzielen, muss über alle Kanäle der Bibliothek eine gleichmäßige Temperaturverteilung und eine gleichmäßige Gasraumgeschwindigkeit der jeweils benötigten Formiergase sichergestellt werden. Dies konnte erfolgreich mit der in Abbildung 5.5 skizzierten Formierapparatur erreicht

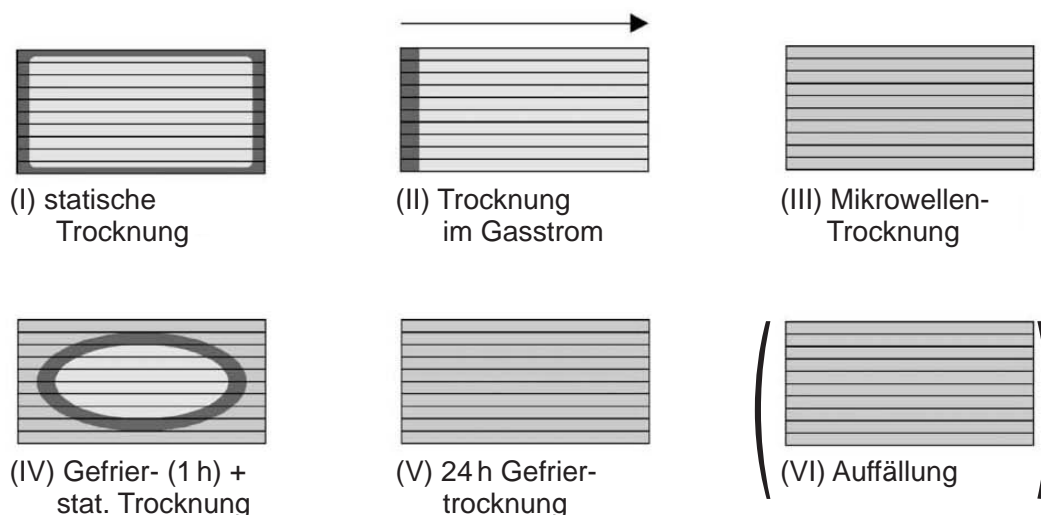


Abbildung 5.7: Optische Bewertung: Verteilung der Aktivzentren nach Imprägnierung eines porösen Al_2O_3 /Cordierit-Systems mit einer Nickelnitrat-precursor-Lösung – Schemata der resultierenden Verteilungen über den Monolithkatalysator nach Imprägnierung und der jeweils aufgeführten Trocknungsmethode (I-V) sowie nach Auffällung und statischer Trocknung (VI); steigende precursor-Konzentration entspricht steigender Graustufe (adaptiert von Vergunst et al.^[204]).

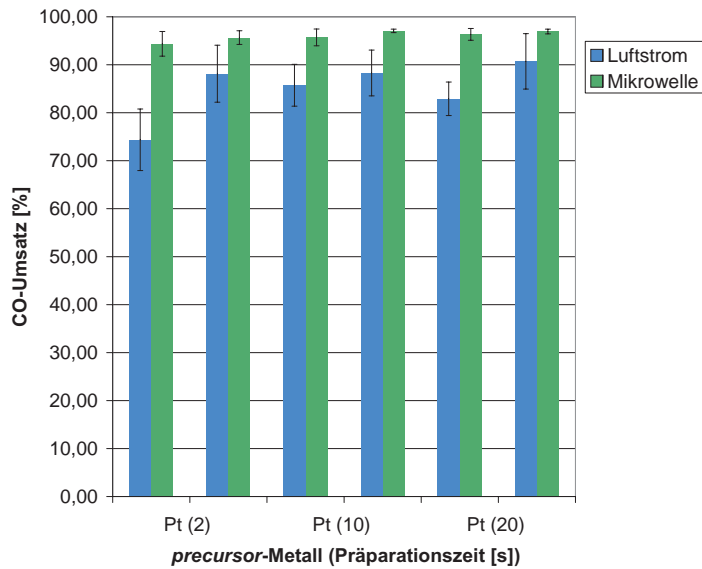
werden. Dabei werden ein uniformer Gasfluss sowie ein einheitliches Temperaturprofil über die Apparatur erhalten, indem das vorgeheizte Formiergas zunächst durch einen Diffusor geleitet wird, bevor es gleichförmig durch alle Reaktorkanäle strömt (weiterführend siehe hierzu Abschnitt 6.5.3).

Es konnten in nachfolgenden Untersuchungen keine Gradienten festgestellt werden, die auf geometrischen Effekten, also Einflüssen der räumlichen Verteilung der Kanäle im Monolithen im Rahmen der Formierung beruhen.^[270, 274] Erste von Lucas et al.^[270] durchgeführte Untersuchungen zeigten allerdings, dass in diesem Zusammenhang ein besonderes Augenmerk auf die nach der Präparation erforderliche Trocknung der Bibliothek zu legen ist.

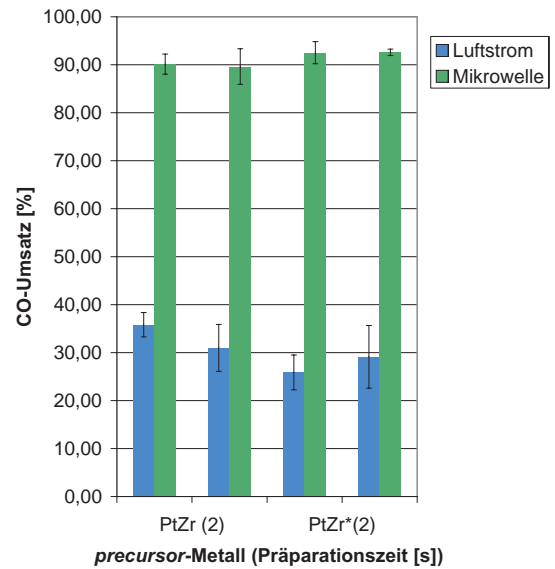
Abbildung 5.6 zeigt den Umsatz an Kohlenmonoxid über vier Spalten eines Monolithen.¹ Je zwei räumlich getrennte Kanalspalten der 16 x 8-Matrix wurden hierbei mit identischen Metallsalz-Lösungen über *pseudo-incipient-wetness* imprägniert.

Bei zugehörigen Messungen weisen die monometallischen, mit 1 Gew.-% Pt beladenen Spalten 3 und 11 (ein Präparationsgang) eine normalverteilte Streuung des Umsatzes um den Mittelwert auf. Dementgegen ist für die Kanäle mit bimetallicischen $\text{Pt}_{0,5 \text{ Gew.-%}}\text{Zr}_{0,5 \text{ Gew.-%}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen in Spalte 5 und 12 jedoch beidseitig eine deutliche Abnahme der Aktivität zur Monolithmitte hin

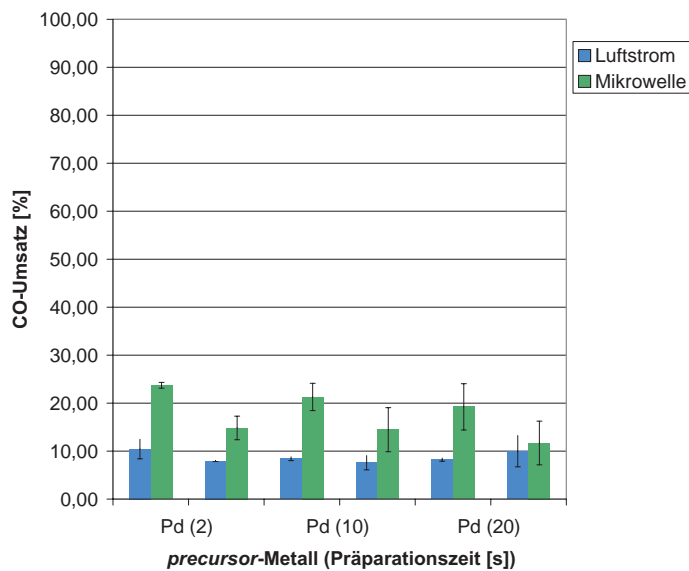
¹ Das zugrundeliegende Messverfahren wird im nachfolgenden Abschnitt 5.4 detailliert beschrieben. Es wird ein Eduktgas (analog Prüfgas I, Tabelle 5.4) mit einer VVH von 26 000 h⁻¹ eingesetzt. Messtemperatur T=145°C.



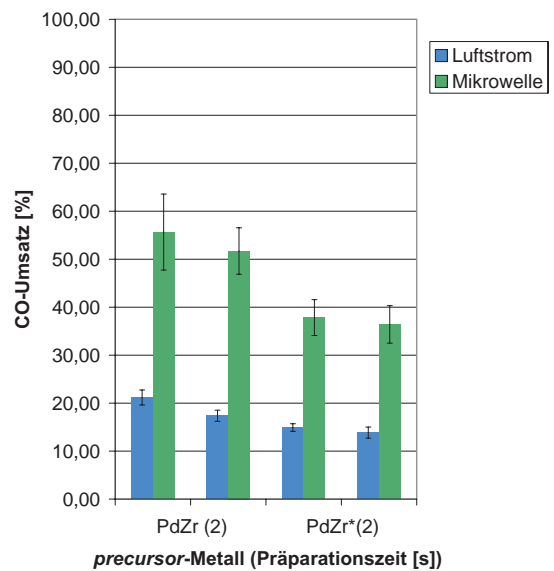
(a) Pt-Vorläuferverbindungen, Pt-Gehalt 1 Gew.-%.



(b) Pt- und Zr-Vorläuferverbindungen, Pt-Gehalt 0,5 Gew.-%, Zr-Gehalt 0,5 Gew.-%.



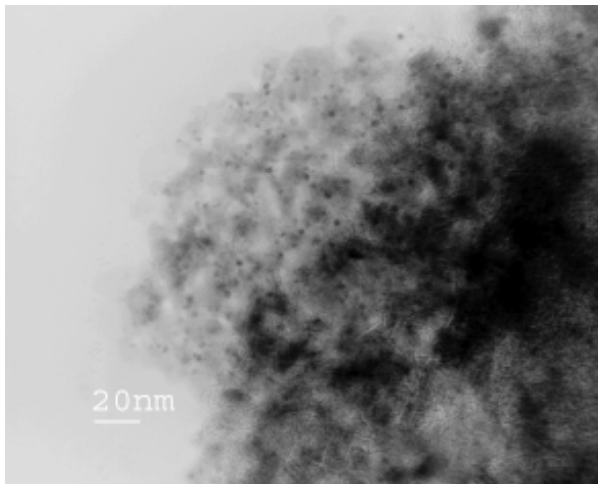
(c) Pd-precursor, Pd-Gehalt 1 Gew.-%.



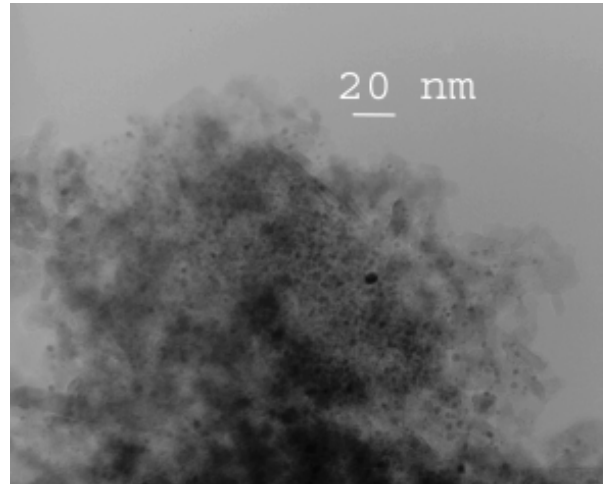
(d) Pd- und Zr-precursor, Pd-Gehalt 0,5 Gew.-%, Zr-Gehalt 0,5 Gew.-%.

Abbildung 5.8: *pseudo-iw*-Präparation: Umsatz von Kohlenmonoxid bei 110°C in Abhängigkeit von Einwirkzeit und Trocknungsmethode auf verschiedene Metall-Vorläuferverbindungen und deren Kombinationen. In je zwei benachbarten Balkengruppen sind Mittelwert und Standardabweichung über vier Kanäle in unterschiedlichen Bereichen der Kanalmatrix gegenübergestellt.^[274]

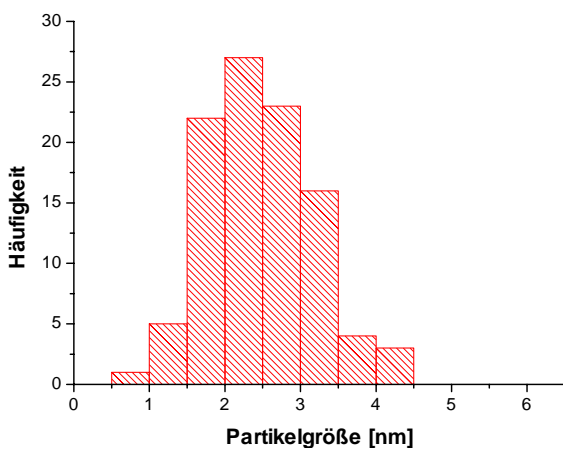
und eine entsprechende Standardabweichung (vergleiche Tabelle 5.2) zu verzeichnen. Die vorliegenden Katalysatoren der bimetalischen Spezies wurden über eine sequentielle Präparation (1. Präparationsgang: Pt, 2. Präparationsgang: Zr) erhalten. Es kann ein deutlicher Einfluss der Kanalposition im Monolithen auf die Aktivität festgestellt werden. Das in Abbildung 5.6 aufge-



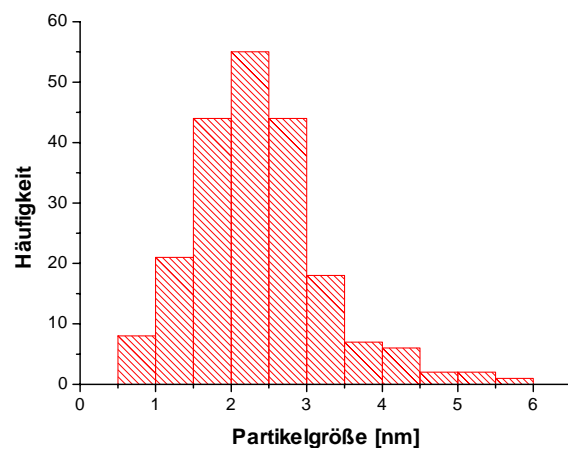
(a) TEM-Aufnahme, Mikrowellentrocknung.



(b) TEM-Aufnahme, Luftstromtrocknung.



(c) Partikelgrößenverteilung, Mikrowellentrocknung.



(d) Partikelgrößenverteilung, Luftstromtrocknung.

Abbildung 5.9: Einfluss der Mikrowellentrocknung auf die Dispersität eines $\text{Pt}_{1 \text{ Gew.}\%}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cordierit 410}$ -Katalysators – Vergleich der Partikelgrößenverteilung eines in der Mikrowelle und eines im Luftstrom getrockneten Katalysators: Analyse via TEM und je Auszählung von über 100 Platinpartikeln.^[274]

zeigte symmetrische Profil weist auf einen zugrundeliegenden apparativen Gradienten hin, der als Folge der Doppelpräparation der Kanäle zutage tritt.

Aufgrund der unmittelbar benachbarten Spalten 11 und 12 schlossen *Lucas et al.*^[270] hierfür zunächst einen Einfluss der Messmethode aus. Anhand der bereits in Tabelle 5.1 angegebenen, über die acht Kanäle statistisch verteilten Metallgehalte, korreliert der Effekt ebenfalls nicht mit der pro Kanal resultierenden Metallbeladung. Als verbleibender apparativer Schritt muss folglich die statische Trocknung des Monolithen bei 300°C in Betracht gezogen werden.

Mit Studien von *Vergunst et al.*^[204] konnte über einen Erklärungsansatz hinaus eine wirkungsvolle Strategie zur Vermeidung dieser unerwünschten geometrischen Abhängigkeit gefunden

werden, was im Folgenden beschrieben wird.

Zu den Charakteristika beschichteter monolithischer Reaktoren zählt unter anderem die im Vergleich zu Katalysatorschüttungen geringe Menge an Katalysator pro Volumeneinheit des Reaktors (siehe Abschnitt 4.2). Zu einer Optimierung der katalytischen Aktivität eines Monolithreaktors trägt – neben einer entsprechend hohen Beladung und einer hohen Dispersität der aktiven Zentren – insbesondere auch eine uniforme Verteilung der katalytisch aktiven Phase bei. Nur so kann eine Ausnutzung des vollständigen Reaktorvolumens garantiert werden.

Die Trocknung eines jeden porösen Materials führt zu einem kontinuierlichen Flüssigkeitstransport von der Innenseite eines Partikels zu dessen Außenseite. Besteht zwischen *precursor*-Material und Träger keine allzu hohe Wechselwirkung, transportiert dieser nach außen gerichtete Fluss auch den *precursor* aus den Poren zur Trägeroberfläche und führt dort zu dessen Anreicherung. Der Unterschied zwischen Pulvern und monolithischen Strukturen liegt in der vorgegebenen Geometrie des Monolithkanals und der veränderten Dimension möglicher Transportkanäle. Wie für einen einzelnen Partikel kann dieser radial zur Supportoberfläche (Schichtdicke des *washcoats*) aber ebenso axial durch entsprechende Kapillareffekte über die vollständige Kanallänge transportiert werden. Hinzu kommt, dass im Falle pulverförmiger Träger, bei Präparationen unter atmosphärischem Druck, mitunter gelegentliche Lufteinschlüsse den vollständigen Oberflächentransport verhindern. Die Imprägnierung von Monolithen führt jedoch insbesondere bei porösen Primärträgern meist zur vollständigen Entfernung verbleibender Gas-mengen aus dem *washcoat*, wodurch diese Limitierung wegfällt. Im ungünstigsten Fall können Trocknungsprozesse also zu einer Umverteilung der aktiven Materialien führen, insbesondere wenn zusätzlich Temperaturgradienten einen zielgerichteten Transport induzieren.

Die Studie von Vergunst *et al.* ^[204] umfasst die uniforme Imprägnierung eines porösen Cordierit-Monolithen mit einer Zelldichte von 400 cpsi, einem Durchmesser von 20 mm, einer Länge von 40 mm und einer Beschichtung mit 100 g/l Aluminiumoxid. Als *precursor* wird zur optischen Markierung eine Nickelnitratlösung eingesetzt. Abbildung 5.7 zeigt schematisch die geometrische Verteilung des Nickelgehalts über die Färbung von Querschnitten durch die eingesetzten Monolithe. Der Imprägnierung in Kombination mit verschiedenen Trocknungsmethoden wird eine Präparation über *deposition-precipitation* entgegengestellt.

Das Zustandekommen der einzelnen Profile wird im Detail beschrieben. Der Versuch im Gass-trom zeigt deutlich die Migration der Nickel-*precursor*. An der Eingangsseite strömt trockene Luft den Monolithen an. Hier existiert die höchste Induktion der Verdampfung, die raschere Trocknung führt zu einem Flüssigkeitstransport zu dieser Position und entsprechend zu der beobachteten Nickel-Anreicherung in diesem Bereich. Zum Erhalt der uniformen Verteilung sind nur Trocknungsmethoden erfolgreich, die einen Transport des Lösungsmittels über den *washcoat*

verhindern. Mittels Mikrowellen-Trocknung wird die simultane Verdampfung des Wassers über den kompletten Monolithen gewährleistet. Gefriertrocknung führt zur Sublimation des uniform immobilisierten Lösemittels. Alternativ ist nur eine direkte Immobilisierung der *precursor* als unlösliche Komponenten zielführend, wie beispielsweise durch *deposition-precipitation*.

Die von Vergunst *et al.* erzielten Ergebnisse wurden ausschließlich an porösen Cordierit-Wabenkörpern erzielt. Werden wie bei den von Lucas *et al.* verwendeten Systemen isolierte Kanäle betrachtet, so lässt sich für den radialen Transport durch den *washcoat* und für den axialen Transport entlang eines Kanals eine analoge Gültigkeit voraussetzen. Unterschiede liegen einzig im inhibierten Flüssigkeitstransport durch die Wand und der nicht erfolgenden Durchdringung der Kanalwand mit der *precursor*-Lösung (gegebenenfalls ist hierdurch mit einem vermehrten Einschluss der angesprochenen Luftblasen im *washcoat* zu rechnen). Auftretende Migrationsphänomene müssen demnach für jeden Kanal einzeln betrachtet werden.

Für die statische Trocknung des Cordierit 410-Monolithen bedeutet dies, dass durch die geringe Wärmeleitfähigkeit zur Monolithmitte hin größere Temperaturgradienten zwischen Kanalöffnung und Kanalmitte entstehen, wodurch es für mittlere Kanäle zu einer verstärkten Migration und Akkumulation der Aktivmaterialien an Kanaleingang und -ausgang kommt.² Die in Abbildung 5.7 dargestellte geometrische Abhängigkeit der Aktivität nach statischer Trocknung entspricht den Erwartungen eines Systems einer hieraus resultierenden Edelmetallverteilung. Allerdings liegen keine Informationen darüber vor, über welchen Parameter (zusätzliche Imprägnierung mit Zr-haltiger Lösung oder abweichende Pt-Beladung) dies im zweiten Präparations-schritt begünstigt wurde.

Nachfolgend wurde eine Mikrowellentrocknung standardisiert als Folgeschritt der individuellen Kanalpräparation (Imprägnierung, *pseudo-iw.*) einer Monolithbibliothek eingeführt. Wie von F. Raji^[274] durchgeführte Untersuchungen zeigen, konnte hiermit in Abhängigkeit des Aktivmetalls ein signifikanter Aktivitätsgewinn für die Oxidation von CO erzielt werden.³ In Abbildung 5.8 sind die Umsätze von Palladium- und Platinkatalysatoren vergleichend nach Mikrowellen- und Luftstromtrocknung aufgetragen.⁴ Sowohl für reine Pd/Al₂O₃-Systeme (mittlerer Umsatz nach Luftstromtrocknung 9%) als auch für analog präparierte Pt/Al₂O₃-Katalysatoren (mittlerer Umsatz nach Luftstromtrocknung circa 85%) ist ein Umsatzgewinn an Kohlenmonoxid von circa 10% bei Wechsel zur Mikrowellentrocknung erkennbar. Noch deutlicher zeigt sich dieser Effekt

² Über eine axiale Verteilung der Metalle konnten über ICP-OES-Analyse keine Aussagen gemacht werden, da die aus einem Kanal gewinnbare Katalysatormenge die untere Grenze der Messmethode erreicht.

³ Es wird ein Eduktgasgemisch (analog Prüfgas I, Tabelle 5.4) mit einer VVH von 26 000 h⁻¹ eingesetzt. Messtemperatur T=110°C.

⁴ Parallel wurde hierbei ein Einfluss der Standzeiten der *precursor*-Lösung in den Kanälen im Bereich von 2 s bis 20 s untersucht, wobei für Palladium- und Platin-*precursor*-Lösungen auch bei zusätzlich veränderter Trocknung kein signifikanter Einfluss auf die generelle Aktivität festgestellt werden konnte.

für unterschiedliche bimetallische Kombinationen dieser Edelmetalle, wie hier exemplarisch an PdZr/Al₂O₃- und PtZr/Al₂O₃-Katalysatoren dargestellt. Unabhängig davon, ob diese sequentiell oder als *precursor*-Mischung in einem Imprägnierschritt erstellt wurden, beträgt der Umsatzzuwachs bei PtZr circa 60% an Kohlenmonoxid (mittlerer CO-Umsatz im Luftstrom 30%). Für PdZr-Systeme sind Umsatzgewinne um 35% (von zuvor circa 20% CO-Umsatz) und für PdZr-Systeme⁵ um 23% (von zuvor circa 15% CO-Umsatz) mit dem Wechsel zur Mikrowellentrocknung möglich.

Um den qualitativen Einfluss der Mikrowellentrocknung weitergehend zu bewerten, wurde exemplarisch für die betrachteten 1 Gew.-% Pt(2)/Al₂O₃-Katalysatoren⁶ vergleichend die Partikelgrößenverteilung nach Mikrowellen- und Luftstromtrocknung ermittelt. Abbildung 5.9 zeigt zu den in Abbildung 5.8 dargestellten Untersuchungsergebnissen TEM-Aufnahmen der zugehörigen Katalysatoren eines mittleren Kanals und die hierfür aus beiden Trocknungsmethoden resultierende Partikelgrößenverteilung für Platin. Aus der jeweiligen Auszählung von über 100 Platinpartikeln ergibt sich die mittlere Partikelgröße nach Mikrowellenbehandlung zu (2,5 ± 0,7) nm, nach Luftstrombehandlung zu (2,4 ± 0,9) nm. Es kann somit kein signifikanter Einfluss der Trocknungsmethoden auf die Partikelgrößenverteilung für die verwendeten Platin-Vorläuferverbindungen festgestellt werden. Die Auswirkung der Mikrowellentrocknung auf einzelne *precursor* ist, je nach Fragestellung, für jede Vorläuferverbindung beziehungsweise deren Lösung individuell zu klären.

5.4.4 Charakterisierung des *washcoats*

Wie in Abschnitt 2.2.5 angeführt, kommt der detaillierten Charakterisierung von HT-Bibliotheken (insbesondere bei *stage I*-Systemen) zunächst nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Dennoch stellen Charakterisierungsmethoden auch für HTT nützliche Werkzeuge dar. Diese dienen sowohl der Aufklärung genereller Struktur-Eigenschafts-Beziehungen als auch, wie vorangehend am Beispiel von ICP-OES- und TEM-Analysen gesehen, der Aufklärung apparativer/präparativer Zusammenhänge bei der Auslegung, Optimierung und Evaluierung von HT-Plattformen.

Für die Monolithbibliotheken der vorgestellten Wabenkörper sind indes bislang keine Methoden entwickelt oder angepasst worden, die eine schnelle sequentielle oder direkt parallele Charakterisierung der 128 Kanalwände beziehungsweise gar *in situ*-Untersuchungen der vollständigen Bibliothek ermöglichen.

⁵ Mit * markierte Systeme wurden in zwei Schritten präpariert.

⁶ Aufgabezeiten der Lösungen sind je in Klammern hinter den Komponenten vermerkt Pt(2).

Weiterführende Analysen sind jedoch möglich, erfordern aber die Entfernung der Beschichtung aus dem Kanal und die einzelne Untersuchung der so erhaltenen Pulverproben. Das nötige Herauskratzen zerstört folglich das System aus Primär- und Sekundärträger und kann entsprechend nicht für komplexere Beschichtungen in mehreren Lagen angewandt werden. Analysen unter Erhalt der Beschichtung auf der Kanalwand lassen sich etwa durch die Fixierung der Beschichtung mittels eines Harzes und nachfolgenden Ausschneidens dünner Scheiben durch den Monolithquerschnitt erzielen. So konnten unter anderem EDX-Untersuchungen der Wandbeschichtung auch an den eingesetzten, gasdichten 72 cpsi Monolithen durchgeführt werden.

Für weitergehende Informationen über mit dem 128-Kanal-Monolithreaktor kombinierte Charakterisierungsmethoden sei auf die Arbeiten von *P. Kern* und *M. Klimczak* verwiesen, die eine Vielzahl der aufgeführten Verfahren zur Charakterisierung der hiermit untersuchten Katalysatormaterialien durchgeführt haben.^[95]

5.5 Aufbau und Funktionsprinzip der Messapparatur

In Anbetracht einer optimalen Vergleichbarkeit zwischen den Reaktionskanälen soll auch für den Monolithreaktor eine sequentielle Messung der einzelnen Kanäle erzielt werden, in der ein Kanal, analog dem beschriebenen *multi-tube*-Reaktor, nur für einen definierten Messzeitraum den Reaktionsbedingungen ausgesetzt ist.

Hierzu wurde das Messprinzip von *Lucas et al.* ausgehend vom Prinzip des *scanning-MS* grund-

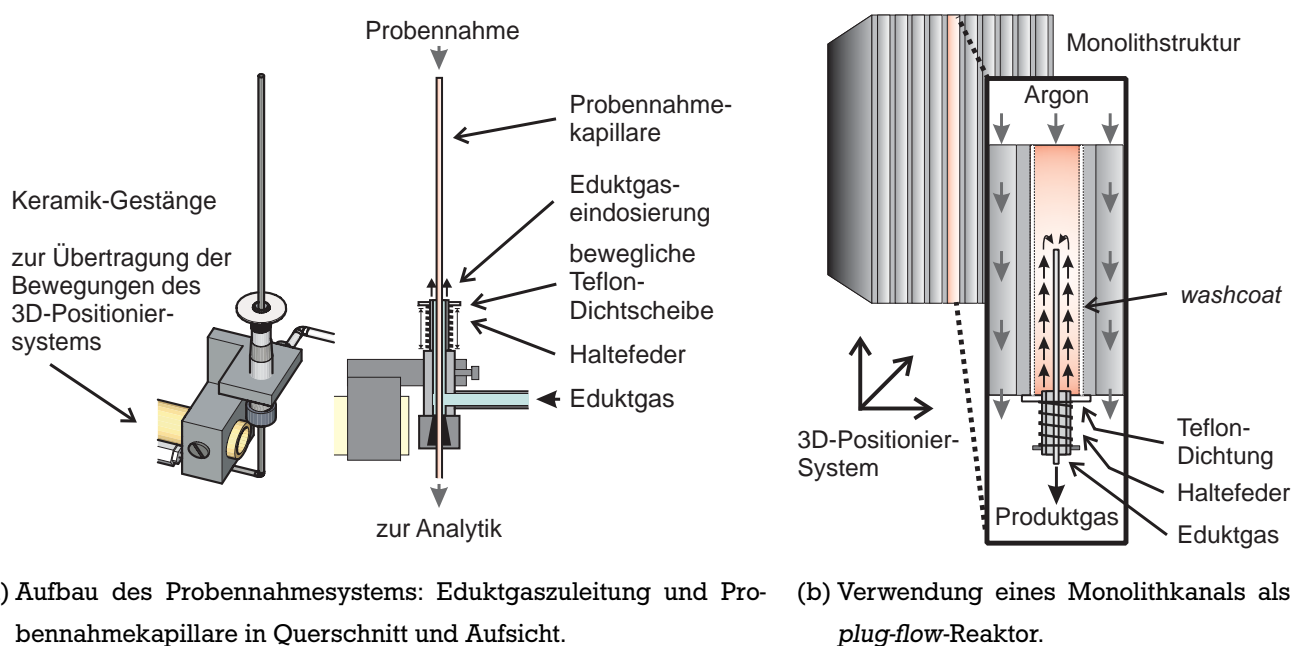


Abbildung 5.10: Aufbau und Funktion des *sampling-and-dosing*-Systems (SAD).

legend überarbeitet.^[2] Anstelle der einfachen Ansaugkapillare des Massenspektrometers bewegt eine Positionierrobotik neben der Analysenkapillare nun, wie für das System bereits in Abschnitt 2.2.4.2 von Maier *et al.*^[64] vorgestellt, ebenfalls die Eduktzuleitung. Der Monolithreaktor wird hierfür in ein Positioniersystem eingebaut, das kommerziell von der Amtec GmbH, Chemnitz unter der Bezeichnung *Amtec Sniffle SR50.20* vertrieben wird.^[56] Der Wabenkörper wird mit senkrechter Ausrichtung der Kanäle in einer beheizten Umgebung oberhalb der beweglichen Robotik positioniert. Abbildung 5.10 skizziert den Aufbau der Messeinrichtung im direkten Vergleich zum Aufbau des von Zech *et al.* entwickelten *scanning*-MS.

Drei Schrittmotoren bewegen ein Analysensystem, bestehend aus Eduktzuleitung und Analysenkapillare – im Folgenden als SAD (*sampling-and-dosing-System*) bezeichnet. Der exakte Aufbau der SAD-Sonde kann Abbildung 5.10 entnommen werden. Zur Messung der einzelnen Katalysatoren wird mit der Analysenkapillare zunächst die entsprechende Kanalöffnung angesteuert (*x*-, *y*-Richtung). Diese wird hierbei jedoch vollständig in den Monolithkanal eingefahren (*z*-Richtung), bis die Eduktzuleitung den Kanaleingang erreicht. Eine PTFE-Dichtscheibe, die durch eine Stahlfeder gegen den Kanaleingang gedrückt wird, verschließt die Unterseite des Reaktionskanals gegen Gaseintritte in den beziehungsweise aus dem Gasraum. Ein Messzyklus startet, sobald die vollständige Menge an Prüfgas durch den zu untersuchenden Monolithkanal strömt.

Die Zuführung des Eduktgasstroms erfolgt über eine 1/16“-Edelstahlleitung (technische Details siehe Kapitel 6). Die Kapillare zur Probennahme (Edelstahl, Titan, Quarz) wird konzentrisch aus der Zuleitung herausgeführt, wie in Abbildung 5.10a skizziert. Über sie wird kontinuierlich ein Teil des eindosierten Gasstroms an einer definierten Position aus dem Kanal entfernt und der Analytik zugeführt. Die Weglänge in *z*-Richtung zwischen der Kapillaröffnung und dem Gasauslass der Zuleitung bestimmt somit die Länge des zu betrachteten Rohrreaktors und entsprechend

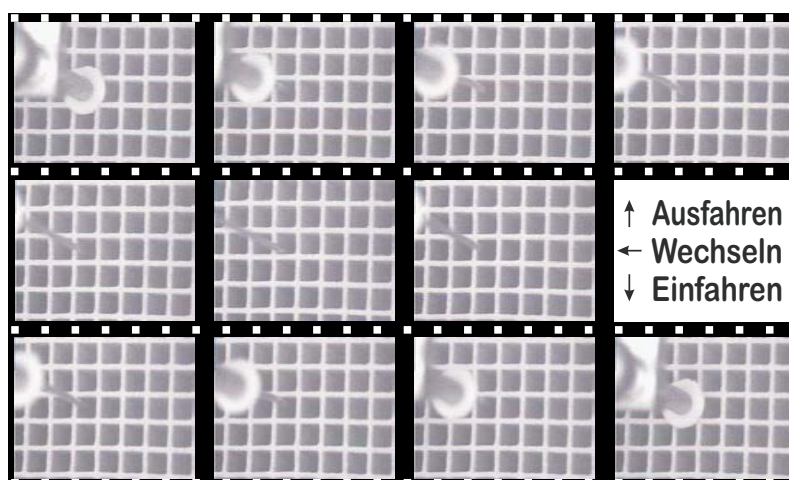


Abbildung 5.11: Betrieb des SAD – Bilder der CCD-Kameras eines Kanalwechsels.

das zu untersuchende Katalysatorvolumen. Das Funktionsprinzip des resultierenden Rohrreaktors ist in Abbildung 5.10b dargestellt.

Der Messzyklus endet nach einer je nach Reaktionsbedingungen individuell zur Einstellung eines stationären Betriebs benötigten Vorlaufzeit. Abschließend werden Proben genommen und der Analytik zugeführt, während das SAD in den nachfolgenden Kanal bewegt wird.

Der Wechsel zwischen den Kanälen kann dabei vollständig automatisiert erfolgen. Die dem Amtec Sniffle zugehörige Software *Amtec Sample Robot 2.0* erlaubt dem Benutzer, eine Messroutine vorzugeben und der Geometrie des Monolithreaktors über ein entsprechendes Layout der Kanalpositionen anzupassen.

Durch ein Sichtfenster unterhalb der SAD-Sonde kann die Bewegung der Kapillare mittels zweier CCD-Kameras durch den Betreiber verfolgt werden. Die Kameras sind in ihrer Bewegung in x - und y -Richtung an die Bewegung des SAD gekoppelt, wodurch der Fokus immer auf der Eintrittsöffnung des designierten Messkanals liegt und die SAD-Bewegung in z -Richtung verfolgt werden kann. Abbildung 5.11 zeigt einen Kanalwechsel des SAD aus der Kameraperspektive. Die Verwendung des Kamerasystems ist insbesondere zur Einrichtung des beschriebenen Layouts an abweichende Monolithgeometrien unter Betriebsbedingungen nützlich. Außerdem ist eine ständige optische Kontrolle des Messverlaufs möglich und ein eventuell auftretendes Verrutschen des Monolithen sowie Effekte durch thermische Ausdehnung können so selbst im Messbetrieb korrigiert werden.

Der Innenbereich des Positioniersystems wird kontinuierlich mit Argon durchspült. Das Inertgas wird über die Monolithhalterung zudosiert. Es durchspült die Monolithkanäle und wird schließlich aus dem Gasraum der Positioniereinrichtung in die Abgasleitung abgeführt.

Dieser Argonstrom erfüllt mehrere Funktionen gleichzeitig. Zum einen erlaubt er, den Monolithen während Aufheiz- und Abkühlphasen unter inerten Bedingungen zu lagern. Zum anderen werden durch das Inertgas kontinuierlich aus der Messung eines Kanals verbleibende Restmengen der Reaktionsgasmischung aus dem System ausgetragen. So wird garantiert, dass die Kanäle tatsächlich nur während des Messintervalls in Kontakt mit dem Reaktionsgas stehen.

Einen entscheidenden Beitrag leistet diese Betriebsweise zur Temperierung des Monolithreaktors. Aufgrund der kompakten Anordnung der Monolithkanäle in einem zusammenhängenden Keramikblock kann eine Aufheizung der einzelnen Reaktoren ausschließlich über die Außenwände erfolgen. Aufgrund der geringfügigen thermischen Leitfähigkeit und der rechteckigen Geometrie des keramischen Materials (siehe Abschnitt 4.3.4) führt dies zu einem (im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der einzelnen *plug-flow*-Reaktoren) inakzeptablen Temperatur-Profil

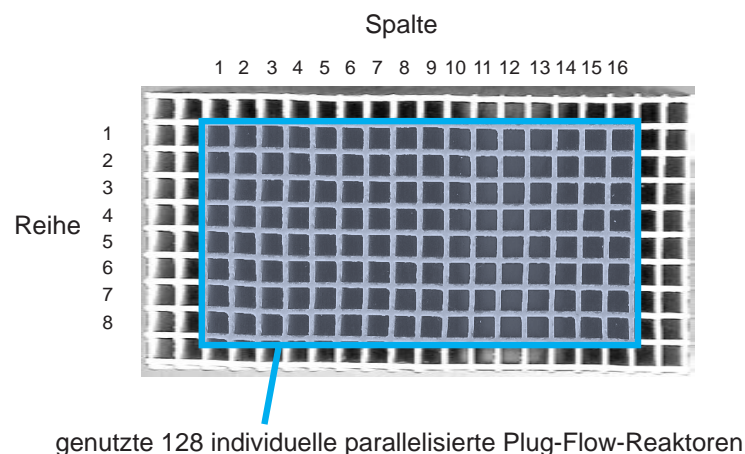


Abbildung 5.12: Querschnitt des Monolithen mit Kennzeichnung der als Reaktoren genutzten 128 gasdichten Kanäle.

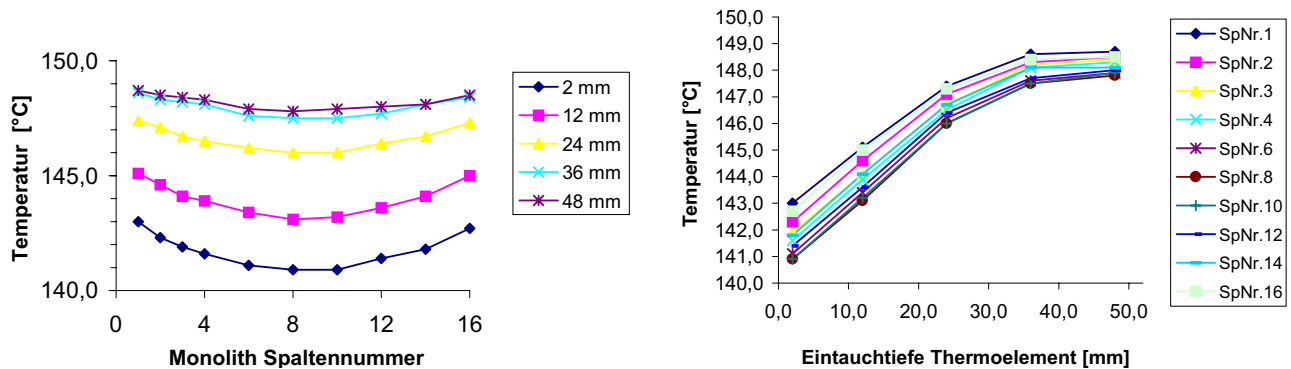
über die Kanalmatrix.⁷ Wurde diese Problematik im *scanning*-MS Betrieb durch den kontinuierliche Eduktgasstrom gelöst, so muss hier die Temperierung der Kanäle über das Inertgas erfolgen. Die Monolithhalterung wurde daher so aufgebaut, dass ein sie umgebendes Heizkabel nahezu ausschließlich den Gasraum über dem Monolithen beheizt. In diesem Bereich wird das einströmende Argon zunächst über einen Glaswolle-Block diffus verteilt und aufgeheizt. Während es dann gleichmäßig alle Monolithkanäle entgegen der Flussrichtung der Reaktionsgase durchströmt, sorgt es für deren uniforme Temperierung. Jeder Kanal wird folglich darüber hinaus immer von je acht mit Argon durchspülten Kanälen umgeben, über die die im Rahmen der Messung entstehende Reaktionswärme (über die Kanalwand) abgeführt werden kann. Es besteht somit selbst bei der Untersuchung stärker exothermer Reaktionen eine für einen Monolithreaktor vergleichsweise hohe Temperaturkontrolle.

Bei der Fixierung des Monolithen wurde diesem Rechnung getragen, indem ein nahezu gleicher Argon-Fluss durch alle Kanäle sowie ein vollständiges Umspülen des Monolithen gewährleistet wurde. Geführte Haltefedern fixieren den Monolithen in *z*-Richtung gegen eingeschlitzte Halteplatten. Vier Metallstege zentrieren den Monolithen auf der *x,y*-Ebene in der Halterungsmittle.

In Kombination mit der verwendeten Monolithgeometrie und dem Verzicht auf die nahe der beheizten Außenwand gelegenen Randkanäle (siehe Geometrie der Reaktormatrix in Abbildung 5.12) können somit die in Abbildung 5.13 aufgeführten Temperaturprofile erreicht werden.

Abbildung 5.13a zeigt die Temperaturverteilung entlang einer mittleren Kanalreihe vom Ka-

⁷ Für technische Anwendungen von Monolithen unter Betrachtung der über den kompletten Wabenkörper erzielten Umsätze werden häufig auch die vorliegenden Temperaturprofile aus Gründen der Vergleichbarkeit angegeben.



(a) Radiales Temperaturprofil – Temperatur bei verschiedenen Eintauchtiefen eines Thermoelements in Abhängigkeit der Spaltennummer der vierten Kanalreihe.

(b) Axiales Temperaturprofil – Temperatur in Abhängigkeit der Eintauchtiefe eines Thermoelements in Kanäle der vierten Kanalreihe.

Abbildung 5.13: Aufnahme axialer und radialer Temperaturprofile über den genutzten Bereich eines unbeschichteten Monolithen.^[270]

naleingang aus in verschiedenen Kanaltiefen. Ein Temperaturgradient vom Rand zum Zentrum des Monolithen besteht, der jedoch selbst bei Zunahme von der Kanalmitte zum Kanaleingang im Mittel Temperaturabweichungen von ± 1 K nicht übersteigt. In axialer Richtung ist der Temperaturgradient über die katalytisch aktive Zone des Monolithen größer und liegt im Bereich von ± 3 K. Da dieser Gradient in allen Kanälen einen identischen Verlauf zeigt (siehe Abbildung 5.13b), hat dies keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivität in den Reaktoren.⁸

Diese Betriebsweise sowie der Aufbau des Positioniersystems limitieren das Untersuchungsspektrum des Monolithreaktors auf Gasphasenreaktionen bei atmosphärischem Druck, welches jedoch einer Vielzahl an technischen Anwendungsgebieten monolithischer Reaktoren entspricht. Der Einsatz des Kamera-Sichtfensters reduziert die maximal mögliche Betriebstemperatur von 450°C im Gasraum des Positioniersystems auf ein Maximum von circa 250°C. Die minimale Betriebstemperatur liegt bei Zimmertemperatur. Die Bandbreite einsetzbarer Reaktanden ist groß. Bei Raumtemperatur gasförmige Komponenten des Eduktgasgemisches können individuell aus kommerziell erhältlichen Gasen und Prüfgasgemischen über Massendurchflussregler im gewünschten Verhältnis zusammengemischt werden. Das Eduktgemisch wird in einem beheizten Leitungssystem vorerwärmt, um weitere bei Raumtemperatur flüssige Eduktkomponenten aufnehmen zu können. Diese, wie etwa Wasser, werden über *liquid-flow-controller* einem Verdampfer zudosiert, dort in die Gasphase überführt und in den Eduktstrom eingespeist.

⁸ Temperaturschwankungen im zeitlichen Verlauf der Messungen werden über die Messzeit mit circa $\pm 0,5$ K angegeben.

Die Probennahme über die Titankapillare wird über eine Absaugpumpe (Membran/Öl) realisiert. Der exakt abgezogene Volumenanteil wird über einen weiteren Massendurchflussregler kontrolliert. Der entnommene Produktgasstrom wird aus dem beheizten Bereich über ein flexibles 1/32“-Edelstahlrohr einem weiteren beheizten Leitungssystem zugeführt, um die Kondensation der zuvor verdampften Komponenten zu vermeiden.

Eine kontinuierliche Analyse des Probengases erfolgt, wie beim *scanning*-MS, über eine QMS-Analytik. Im Falle komplexerer Gasgemische sind hiermit jedoch nicht alle Komponenten voneinander unabhängig zu detektieren. Insbesondere bei der Detektion entscheidender Bestandteile wie CO oder CO₂ ist im Falle hoher Kohlendioxid-Überschüsse aufgrund sich überlagernder Spektren keine quantitative numerische Analyse möglich. Die Analyse kohlenstoffhaltiger Komponenten erfolgt daher separat unter Verwendung eines Gaschromatographen. Alternativ zur Zuführung des Produktgases zum Massenspektrometer kann hierfür durch Umschalten eines 6-3-Wege-Ventils der Inhalt einer zuvor kontinuierlich mit Produktgas durchströmten Probenschleife der GC-Analytik zugeführt werden. Das Probenvolumen wird in einen ebenfalls vorgeheizten Heliumträgergasstrom eingespeist und auf eine ummantelte GSQ-Säule aufgegeben, welche die einzelnen Komponenten auftrennt. Ein nachgeschalteter Methanizer reduziert die Kohlenstoffkomponenten unter Wasserstoffüberschuss zu Methan. Ein Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert die in einer H₂-Flamme entstehenden Ionen.

Bevor das Produktgasgemisch der Probenschleife des Gaschromatographen zugeführt wird, wird es über einen Edelstahlfilter von Feststoffausträgen aus dem Reaktionskanal befreit, um den Eintrag in die Analytik zu vermeiden. Generell wird der Austrag von Partikeln aus dem *washcoat* kritisch betrachtet.^[2] Da in den Monolithkanälen bewegliche Teile zum Einsatz kommen und ein konstanter Saugstrom herrscht, stellt der resultierende Abrieb eine größere Problematik dar. Neben Korrosion und Verstopfung des Leitungsmaterials kommt es mit Anreicherung der zum Teil katalytisch aktiven Materialien in der Abgasleitung insbesondere bei Messungen höher temperierter Gasgemische zu erheblichen Blindumsätzen, die die Messergebnisse nachhaltig

Tabelle 5.3: Reduktion des Blindumsatzes durch Wechsel zu inertisierten, mit Quarzglas ausgekleideten Absaugleitungen. Betrachtung der Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) und Propen (CH) bei Untersuchung eines unbehandelten aluminiumoxidbeschichteten Cordierit-Wabenkörpers.^[270] (VVH=26 000 h⁻¹, Eduktgasgemisch analog Prüfgas I, Tabelle 5.4)

T [°C]	vor Wechsel		1 d nach Wechsel		16 d nach Wechsel	
	X _{CO} [%]	X _{CH} [%]	X _{CO} [%]	X _{CH} [%]	X _{CO} [%]	X _{CH} [%]
150			0,79	0,2	1,23	0,48
200	12,05	8,73	1,47	0,23	2,3	0,62
225	34,69	11,69	3,21	0,4	7,84	1,6
250	97,11	24,92				

verfälschen, wie bereits in Abschnitt 2.2.3 angeführt wurde. Durch die Verwendung inertisierter, mit Quarzglas ausgekleideter Edelstahlleitungen konnte den beschriebenen Problemen erfolgreich begegnet werden, wie Tabelle 5.3 exemplarisch für die Oxidation von Kohlenmonoxid und Propen zeigt.

Nach Verlassen der Probenschleife wird ein Teil des Produktgasgemisches über eine MS-Kapillare aus dem Gasfluss entfernt und dem QMS zugeführt. Der übrige Probengasstrom wird zum Schutz nachfolgender Geräte zunächst über ein Molsieb bei Raumtemperatur von kondensierten Bestandteilen und durch Filtration von Staubausträgen befreit, bevor er via Massendurchflussregler (MFC) und Pumpe ins Abgas entsorgt wird.

Ein vollständiger Messzyklus besteht somit aus folgenden Schritten:

1. Das SAD fährt den zu untersuchenden Kanal an (x, y) und mit Messkapillare und Eduktzuleitung entsprechend in den Kanal hinein (z).
2. Über eine definierte TOS wird die Eduktgasmischung in den Kanal dosiert, während die Produkte kontinuierlich über die Kapillare entfernt und der Probenschleife zugeführt werden. Über die Analysendauer werden konstant MS-Spektren aufgenommen, um den zeitlichen Verlauf der Komponenten und das Erreichen des stationären Betriebszustands zu dokumentieren.
3. Mit Ablauf der Analysenzeit wird der Inhalt der Probenschleife durch Umschalten des 2-3-Wege-Ventils auf die GC-Säule gegeben. Eine entsprechende Beladungsdauer der GC-Säule ist zu beachten.
4. Nachfolgend wird das SAD aus dem Messkanal entfernt, in den Folgekanal geführt und somit der Messkanal erneut unter Inertgas gebracht. Die Dauer des folgenden Zyklus entspricht nun wieder Analysenzeit und Beladungszeit.

Das Verfahren läuft vollständig automatisiert. Die hierzu von *M. Lucas* entwickelte PC-Software (*ACA Position Multibatch 2.0*) koordiniert die Bewegung des SAD (via *Samplerobot 2.0*) mit der Schaltung des pneumatisch angesteuerten Ventils der GC-Probenschleife.^[270] Darüber hinaus zeichnet sie Informationen über Temperatur- und Druckverlauf der einzelnen Anlagenbereiche sowie die resultierenden GC-Daten auf.

Zeitlich limitierend ist somit einerseits die Dauer bis zum Erreichen stationärer Zustände in den angesteuerten Kanälen. Andererseits stellt im Falle schneller Reaktionen die Gaschromatographie den limitierenden Faktor dar. Im letzten Fall kann durch alternativen Einsatz einer Mikro-GC die Analysendauer auf circa ein Drittel verkürzt werden.

Lucas et al.^[2] beschreiben den exemplarischen Einsatz zur parallelen Detektion von Kohlenmonoxid und einem Kohlenwasserstoff mit einer Analysenzeit von 4,5 min pro Kanal bei Verwendung eines Gaschromatographen (HP 5890 Series II Plus) mit Flammenionisationsdetektor. Unter Ein-

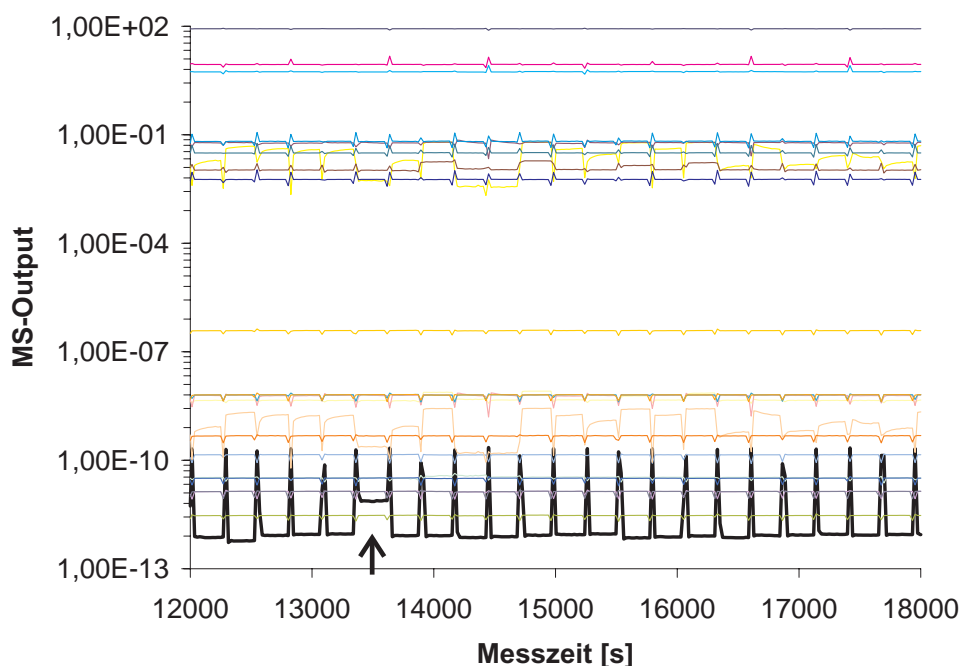


Abbildung 5.14: Ausschnitt der mittels QMS erhaltenen Daten (MS-output-Daten: Ionenintensitäten) eines exemplarischen Screenings des 128-Kanal-Mikroreaktors mit Mehrkomponenten-Prüfgasgemisch. Das Argon-Signal ist hervorgehoben. Die sichtbaren Abschnitte bezeichnen Messzyklen einzelner Kanäle. Peaks im Argon-Anteil indizieren den Wechsel zwischen Kanälen. Die Pfeilmarkierung markiert einen Messzyklus, bei dem gegenüber dem Gasraum keine vollständige Abdichtung der Eingangsöffnung des Kanals erzielt wurde.

satz der Mikro-GC (Agilent „G2890A“, 10 m Molsieb 5 \AA , 8 m Poraplot U) kann die Analysenzeit auf 1,5 min reduziert werden.

Im Fall einer solchen Reaktion ist die Funktion des QMS ausschließlich die eines Kontrollinstruments, um die Qualität der Messung zu bewerten. Auf noch vorhandene signifikante Mengen Argon im Kanal hindeutende Abweichungen am MS-Signal indizieren, dass gegebenenfalls keine ausreichende Abdichtung der Kanalunterseite erfolgt ist oder Eduktgas am Kanal vorbei dosiert wurde (Abbildung reffig:monolith-htt-validierung-msmappe).

5.6 Katalysatorverteilung

Wie für Hochdurchsatztechnologien im Allgemeinen werden auch für den 128-Kanal-Monolithreaktor hohe Ansprüche an die Reproduzierbarkeit der Präparation und Messung sowie an die direkte Vergleichbarkeit aller erzielten Ergebnisse gestellt. Wie aufgezeigt, wurden die vorgestellten Funktionsprinzipien in Bezug auf uniforme Bedingungen für alle Monolithkanäle dementsprechend optimiert. Nichtsdestotrotz sind durch die Monolithgeometrie und die resultierende sequentielle Präparation und Testung im operativen Alltag sowohl im räum-

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31
2	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31
3	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31
4	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31
5	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32
6	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32
7	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32
8	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32

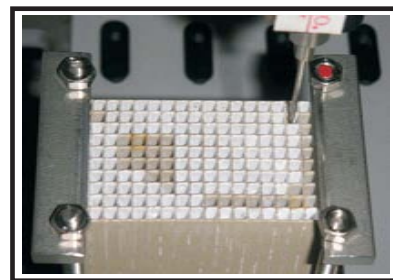
(a) 4-Kanal Gruppierung.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1									1							
2		1														
3			32													32
4																
5								32						1		
6																
7														32		
8	32				1											

(b) Statistische Verteilung, exemplarisch für Katalysator 1 und 32.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0a	26a	27a	28a	29a	30a	31a	20a	7a	6a	5a	4a	3a	2a	1a	0b
2	25a	21a	22a	23a	24a	25b	26b	19a	8a	11a	10a	9a	8b	7b	6b	13a
3	24b	20b	7c	8c	9b	10b	27b	18a	9c	12a	25c	24c	23b	22b	5b	14a
4	23c	19b	6c	1b	2b	11b	28b	17a	10c	13b	26c	31b	30b	21b	4b	15a
5	22c	18b	5c	4c	3b	12b	29b	16a	11c	14b	27c	28c	29c	20c	3c	16b
6	21c	17b	16c	15b	14c	13c	30c	15c	12c	15d	16d	17c	18c	19c	2c	17d
7	6d	5d	4d	3d	2d	1c	31c	14d	26d	27d	28d	29d	30d	31d	1d	18d
8	0c	7d	8d	9d	10d	11d	12d	13d	25d	24d	23d	22d	21d	20d	19d	0d

(c) Verteilung als Doppeltes Schneckenmuster (DSM).



(d) Präparation des DSM.



(e) Schneckenhaus.

Abbildung 5.15: *Intelligent design* – Entwicklung einer optimierten Katalysatorverteilung in Form eines doppelten Schneckenmusters (DSM).^[274]

lichen als auch im zeitlichen Verlauf geringfügige Variationen der Betriebsbedingungen von Reaktor zu Reaktor unvermeidbar. Exemplarisch wird dies bereits durch die Temperaturprofile in Abschnitt 5.4 belegt, die Unterschiede von Kanälen im Rand- und Zentrumsbereich beweisen. Eine Vergleichbarkeit der erzielten Resultate kann folglich nur dann gewährleistet sein, wenn für eine Bibliothek diese geometrischen Effekte und apparativen Unregelmäßigkeiten festgestellt, quantifiziert und gegebenenfalls im Mittel korrigiert werden können. Um dies zu realisieren, werden auch für den regulären Messbetrieb Monolithbibliotheken auf Kosten des Durchsatzes aus Vierfachreplikationen identisch präparierter Katalysatoren aufgebaut. Anstelle der möglichen 128 individuellen Kanäle stehen 4 x 32 Kanäle für individuelle Präparationen zur Verfügung. Aus der internen Standardabweichung über die Replika werden Informationen

über Qualität und Reproduzierbarkeit einzelner Systeme sowie der vollständigen Bibliothek erhalten.

Für Validierungstests wurde in Arbeiten von *M. Lucas*^[270] und *F. Raif*^[274] zunächst die in Abbildung 5.15a skizzierte Kanalaufteilung verwendet. Sie garantiert die Verteilung gleich präparierter Kanäle auf Rand- und Zentrumspositionen einer Monolithspalte. Die automatisierte Messsequenz der Monolithkanäle erfolgt mittels SAD standardisiert entlang der 16 genutzten Spalten. Abbildung 5.16 zeigt die Messreihenfolge der 128 Kanäle. Der Nachteil dieser Aufteilung liegt somit in der direkten Abfolge der Messungen. Weder Veränderungen über die Messzeit noch Veränderungen über die Monolithbreite gehen in die Messresultate mit ein. Für die von *F. Raif* durchgeführten Untersuchungen wurden nach diesem Muster Präparationen mit einer Achtfachreplikation durchgeführt (K1-16≡K32-17, vergleiche Abschnitt 5.4.3, Abbildung 5.8).

Um dennoch pro Bibliothek mindestens 32 individuelle Systeme zu testen, wurde nach alternativen Verteilungsmustern gesucht, die die Kanäle im Mittel gleich sowohl auf Rand- und Zentrumspositionen als auch in *x*-Richtung über die Monolithbreite verteilen. Durch die Verwendung der Pipettierrobotik ist jede erdenkliche Verteilung mit identischem präparativen Aufwand zu realisieren. Erste Untersuchungen mit zufällig generierten Verteilungsmustern (exemplarisch skizziert in Abbildung 5.15b) wurden verworfen, da dies keine entsprechende Anordnung für alle Kanäle sicherstellte.

Nach Analyse unterschiedlicher Geometrien wurde die in Abbildung 5.15c dargestellte Verteilung gewählt, die die Katalysatoren in Form einer gegenläufigen *Doppelschnecke* (zur Namensgebung siehe Abbildung 5.15e) über 2 x 8 Spalten der nutzbaren Matrix verteilt. Sie erlaubt pro Bibliothek 32 Katalysatoren zu positionieren, wobei hier jeweils die vier Eckkanäle⁹ zur Bestimmung des Blindumsatzes festgelegt sind und folglich 4 x 31 weitere Kanal-Positionen verbleiben.^[53]

⁹ Vorangehende Untersuchungen zeigten für diese exponierten Positionen generell stärkere Abweichungen zu Referenzen in Rand- oder Zentrumspositionen.^[274]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	1	9	17	25	33	41	49	57	65	73	81	89	97	105	113	121
2	2	10	18	26	34	42	50	58	66	74	82	90	98	106	114	122
3	3	11	19	27	35	43	51	59	67	75	83	91	99	107	115	123
4	4	12	20	28	36	44	52	60	68	76	84	92	100	108	116	124
5	5	13	21	29	37	45	53	61	69	77	85	93	101	109	117	125
6	6	14	22	30	38	46	54	62	70	78	86	94	102	110	118	126
7	7	15	23	31	39	47	55	63	71	79	87	95	103	111	119	127
8	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	96	104	112	120	128

Abbildung 5.16: Messfolge der Monolithkanäle unabhängig von der eingesetzten Katalysatorverteilung.

Die Aufteilung der Matrix in zwei Hälften stellt zunächst die Verteilung von je zwei analogen Präparationen pro Monolithhälfte (Spalten 1-8 und 9-16) sicher. In Kombination mit der Schneckenmuster-Geometrie wird eine Verteilung erzielt, die für ein Katalysatorsystem mindestens eine, aber höchstens zwei Kanalpositionen eines Katalysators im Randbereich vorsieht und die übrigen Reaktoren gleichmäßig über die inneren Kanäle verteilt.

Ein weiterer Vorteil dieses Designs besteht in der abweichenden Ausrichtung des doppelten Schneckenmusters (DSM) relativ zur linearen Messfolge. Die Reihenfolge, in welcher die Kanäle gescreent werden, entspricht nicht der Anordnung des Schneckenmusters. Dies hat zur Folge, dass zwei Kanäle, die in Folge gescreent wurden, nicht ein weiteres Mal in dieser Folge durch das SAD angesteuert werden. Gegebenenfalls ist, trotz schlechter Wärmeleitfähigkeit der Kanalwand, mit einem Wärmeeintrag durch im Nachbarkanal erfolgende exotherme Prozesse zu rechnen. Sollte die Wärmetönung eines Kanals die Prozesse im nachfolgend untersuchten Kanal beeinflussen, so ist exakt dieser Einfluss auf nur einen der redundant beschichteten Reaktorkanäle beschränkt. Der gleiche Katalysator an anderer Kanalposition befindet sich in einer davon abweichenden Umgebung und folgt dem Screening eines unterscheidbaren Katalysatorsystems.

Das über die vier Reaktoren resultierende Umsatz-Selektivitäts-Verhalten gibt so im Mittel eine in Bezug auf zeitliche Einflüsse sowie auf globale und lokale geometrische Effekte korrigierte Information wieder, sofern zugehörige Standardabweichungen im Rahmen des für die Apparatur zu berücksichtigenden apparativen Fehlerbereichs liegen. Zeigen Abweichungen signifikante Überschreitungen an, so sind einzelne Ergebnisse oder Messreihen/Präparationen zu verwerfen und zugrundeliegende apparative Fehler zu korrigieren.

5.7 Validierung der eingesetzten Verfahren

5.7.1 Versuchsplan

Mit der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen HT-Plattform und den hierfür angesprochenen Entwicklungen in Bibliotheksdesign, -präparation und -testung wurden Validierungsstudien durchgeführt. Hierzu wurden gut verstandene Katalysatorsysteme und Testreaktionen mit Bezug zu späteren Einsatzgebieten ausgewählt.

In Voruntersuchungen wurde die Oxidation von CO und Propen an einfachen Pt/Al₂O₃-Katalysatoren betrachtet und die apparative Unterscheidbarkeit der Ergebnisse abhängig von Platingehalt, Messtemperatur und thermischer Alterung ermittelt. Für die Testreaktion wurde ein komplexes, einem Autoabgas nachempfundenes Prüfgas eingesetzt, dessen Zusammensetzung Tabelle 5.4 zu entnehmen ist. Pro Kanal wurde mit einer Gasraumgeschwindigkeit

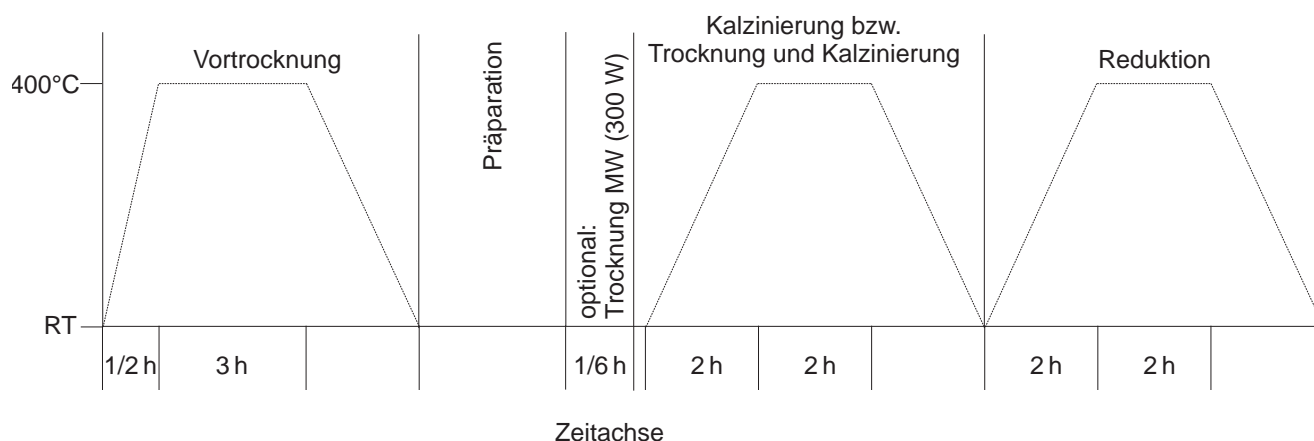


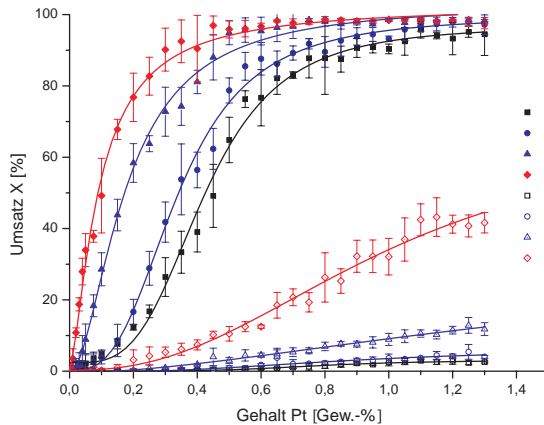
Abbildung 5.17: Schematischer Ablaufplan und Temperaturprofil der Monolithpräparation.^[274]

Tabelle 5.4: Prüfgaszusammensetzung der Validierungsstudie.^[274]

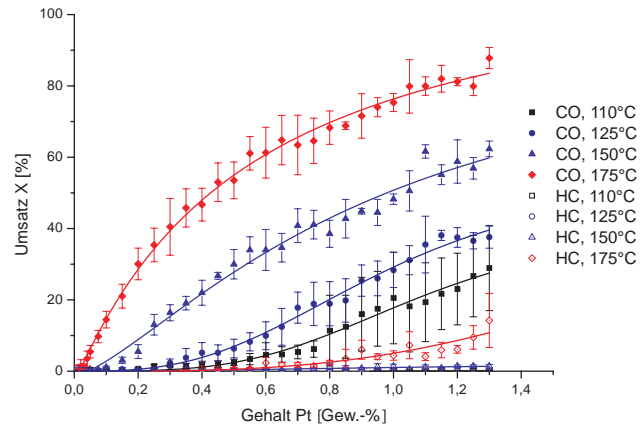
Komponenten	Anteil	Prüfgas I	Prüfgas II
SO ₂ 3.8	[Vol.-ppm]	21	-
NO 2.5	[Vol.-ppm]	269	266
CO 4.7	[Vol.-ppm]	350	354
H ₂ 3.0	[Vol.-ppm]	107	116
Propen 2.5	[Vol.-ppm]	397	393
CO ₂ 4.8	[Vol.-%]	10,6	11,0
O ₂ 4.5	[Vol.-%]	6,0	6,0
H ₂ O	[Vol.-%]	10,0	10,0
Helium 4.6	[-]	Balance	Balance

keit von etwa $30\,000\text{ h}^{-1}$ gearbeitet. Die Analytik beruhte auf Gaschromatographie. *Online*-Massenspektrometrie diente zur apparativen Kontrolle. Die Analysenkapillare wurde zur Entfernung des Produktgasgemisches bei einer Eindringtiefe von 48 mm im Monolithkanal eingesetzt. Der zur Analytik abgesaugte Volumenstrom wurde auf ein Drittel des eindosierten Eduktstroms eingestellt.

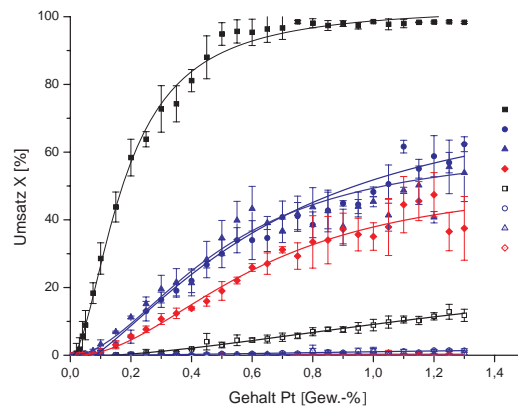
Es wurde ein mit Al₂O₃ (H₂O-Absorptionskapazität 500 g/l) beschichteter Wabenkörper aus Cordierit 410 mit der beschriebenen 10x20-Matrix und einer Zelldichte von 72 cpsi eingesetzt. Die zu untersuchende Bibliothek wurde nach dem doppelten Schneckenmuster aufgebaut, so dass 32 Gehaltsstufen vergeben werden konnten. Für die ersten acht Stufen wurden Gehalte zwischen 0,01 Gew.-% und 0,05 Gew.-% mit Variation in Schritten von 0,01 Gew.-% sowie Platingehalte von 0,075 Gew.-% und 0,01 Gew.-% gewählt. Ab einem Platingehalt von 0,15 Gew.-% wurden weitere 24 Gehaltsstufen in 0,05 Gew.-%-Schritten bis 1,3 Gew.-% vorgegeben. Mischungs- und Lösungsaufgabe der entsprechend eingestellten *precursor*-Lösungen (Lösungen von Tetrammin-Pt(II)-nitrat mit 0,02 Gew.-% bis 2,6 Gew.-% Pt) wurden von der Pipettierrobotik (TECAN Miniprep60) gemäß der beschriebenen *pseudo-iw*-Methode bei Lösungsstandzeiten im Kanal von 2 s durchgeführt. Danach folgten Mikrowellen-



(a) CO- und Propen(HC)-Umsätze nach H_2 -Reduktion auf verschiedenen Temperaturstufen.



(b) CO- und Propen(HC)-Umsätze nach Konditionierung bei 500°C auf verschiedenen Temperaturstufen.



(c) CO- und Propen(HC)-Umsätze bei 150°C nach H_2 -Reduktion (red.) und Konditionierung/Alterung bei verschiedenen Temperaturstufen.

Abbildung 5.18: Umsatzverhalten einer Bibliothek mit 4 x 32-Individuen bei Variation des Edelmetallgehalts – Mittelwerte und Standardabweichungen des CO- und Propen(HC)-Umsatzes über die vier analog präparierten Kanäle bei unterschiedlichen Temperatur- und Alterungsstufen (Auswertung aus Arbeiten von F. Raif zugrundeliegender Daten;^[274] die über die jeweiligen Datenpunkte gelegten Graphen dienen ausschließlich der Veranschaulichung; VVH = 26 000 h⁻¹, TOS = 4,5 min, GC-Analytik).

trocknung, Kalzinierung und Reduktion anhand des in Abbildung 5.17 dokumentierten Präparationsschemas.

Der Versuchsplan sieht vor, den Monolithen nach zwei ersten Messdurchläufen der Bibliothek einer Konditionierung bei 500°C, 600°C und 800°C zu unterziehen und je im Anschluss erneut (gegebenenfalls mehrfach) zu testen. Die Bedingungen der Alterung wurden gewählt mit:

- 500°C: Heizrate 333°C/h; Alterung 12 h; Abkühlen 6 h

-
- 600°C: Heizrate 300°C/h; Alterung 12 h; Abkühlen 6 h
 - 800°C: Heizrate 267°C/h; Alterung 12 h; Abkühlen 7 h

Messungen fanden bei Temperierung auf 110°C, 125°C, 150°C und 175°C statt. Die zu untersuchende Totaloxidation stellt eine Testreaktion dar, die sowohl sehr empfindlich auf den Edelmetallgehalt als auch auf Temperatureinflüsse reagiert. Werden hier somit reproduzierbare Messergebnisse und eine gute Diskriminierung erzielt, so spricht dies für eine Anwendbarkeit für ein breites Spektrum an Gasphasenreaktionen.

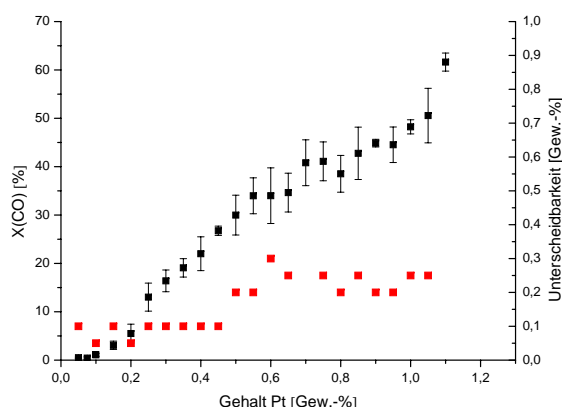
Die berechneten Umsätze an CO und Propen der vier analog präparierten Kanäle werden gemittelt und die Standardabweichung berechnet. Abbildung 5.18 stellt eine Auswahl hieraus erhaltener Ergebnisse bei unterschiedlichen Temperatur- und Alterungsstufen zusammen. In Abhängigkeit des Edelmetallgehalts zeigt sich ein erwartetes *light-off*-Verhalten (Abbildung 5.18a), das durch die thermische Alterung (Abbildung 5.18b, 5.18c) ein gemäß Abschnitt 4.3.5 zu erwartendes Desaktivierungsverhalten zeigt.

5.7.2 Unterscheidbarkeit präparierter Systeme

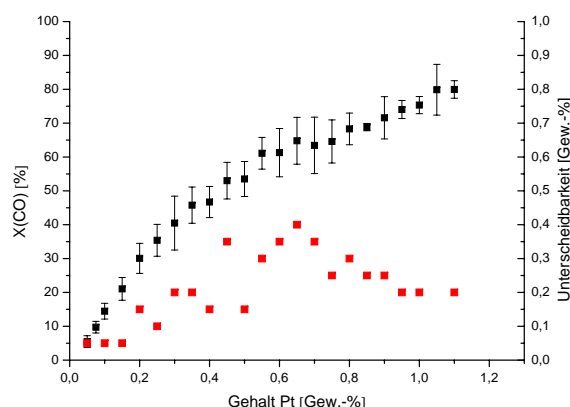
Im Zündbereich können Standardabweichungen von über 10% erreicht werden. Es sollte folglich getestet werden, wann sich ein bestimmter Katalysator signifikant in seinen Umsätzen von den Umsätzen seiner Nachbarn unterscheidet beziehungsweise wie signifikant zwischen den aus der Präparation hervorgegangenen Systemen in der Messapparatur unterschieden werden kann. Um Individuen einer Population bezüglich ihrer Eigenschaften auf Differenzen oder Ähnlichkeiten zu untersuchen, stehen mit F-Tests und t-Tests einfache statistische Verfahren zur Verfügung.^[275]

Die hier in diesem Zusammenhang durchgeführten Berechnungen sowie die mathematischen Entscheidungstests zur Bestimmung der Unterscheidbarkeit sind in Anhang D.2 aufgeführt. Zur Auswertung wurde das entsprechende statistische Verfahren immer auf den Nachbarn mit dem nächsthöheren Pt-Gehalt angewandt, anschließend auf den folgenden Nachbarn und so weiter. Dies wurde solange durchgeführt, bis der statistische Test einen signifikanten Umsatzunterschied zu einem höheren Nachbarn anzeigte. Der entsprechende Differenzbetrag an Gew.-% Platin wurde verzeichnet. Die Berechnung lieferte im ansteigenden Bereich der Umsätze verwendbare Ergebnisse, wobei der kleinste Pt-Gehalt der Präparationen, der in die Berechnung einbezogen wurde bei 0,05 Gew.-% lag. Weiter wurden die Gehalte in 0,05 Gew.-%-Schrittweite bis zur höchsten Beladung von 1,3 Gew.-% betrachtet.

Die anhand der CO-Umsätze und Standardabweichungen berechnete Unterscheidbarkeit der Pt-Gehalte zu ihren Nachbarn wurde für die verschiedenen Versuchstemperaturen und Alte-



(a) Messung bei 150°C nach Alterung bei 500°C.



(b) Messung bei 175°C nach Alterung bei 500°C.

Abbildung 5.19: Vergleich der ermittelten Unterscheidbarkeit mit den unter den zugehörigen Bedingungen erzielten mittleren Umsätzen und Standardabweichungen (Neuinterpretation zugrundeliegender Daten aus Arbeiten von F. Raif^[274]).

rungszustände analysiert. Ausgehend von den erhaltenen Daten wurden die Auswertungen der statistischen Verfahren direkt den jeweiligen Umsatzdaten gegenübergestellt. Abbildung 5.19 gibt exemplarisch die Ergebnisse nach Alterung bei 500°C für die Messergebnisse bei 150°C und 175°C an.

Aus allen erhaltenen Ergebnissen geht zusammenfassend hervor: In den meisten untersuchten Fällen, wie auch Abbildung 5.19 zeigt, liegt im erwartungsgemäß temperatur- und materialsensiblen *light-off*-Bereich eine verringerte Unterscheidbarkeit vor. Die hier minimal ermittelte Differenzierung ist mit Schritten von 0,4 Gew.-% zu verzeichnen. Jenseits eines nur schmalen Gehaltsbereiches verbessert sich indes die Unterscheidbarkeit hin zu deutlich verringerten Schrittweiten, gegebenenfalls sogar bis hin zur kleinsten untersuchten Schrittweite von 0,05 Gew.-%. Für unmittelbar zuvor reduzierte Bibliotheken wird eine minimale Unterscheidbarkeit von 0,1 Gew.-% Platin erzielt. Im Rahmen der Alterung wurde keine signifikante Verbesserung oder Verschlechterung der allgemeinen Unterscheidbarkeit festgestellt.^[274]

5.7.3 Beobachtung des Desaktivierungsverhaltens

Die Ergebnisse der ersten beiden im Rahmen der beschriebenen Studie bei 110°C in Folge durchgeführten Messungen demonstrieren die Validität der Anlage zur Beobachtung von Desaktivierungsprozessen.¹⁰

¹⁰ Zu verstehen ist hierunter die transiente Desaktivierung unter Reaktionsbedingungen. Auch die individuelle chemische Desaktivierung einzelner Katalysatoren ist unter Verwendung des 128-Kanal-Mikroreaktors möglich. Dies ist unter Anderem Gegenstand der laufenden Arbeiten von Kern *et al.*^[271]

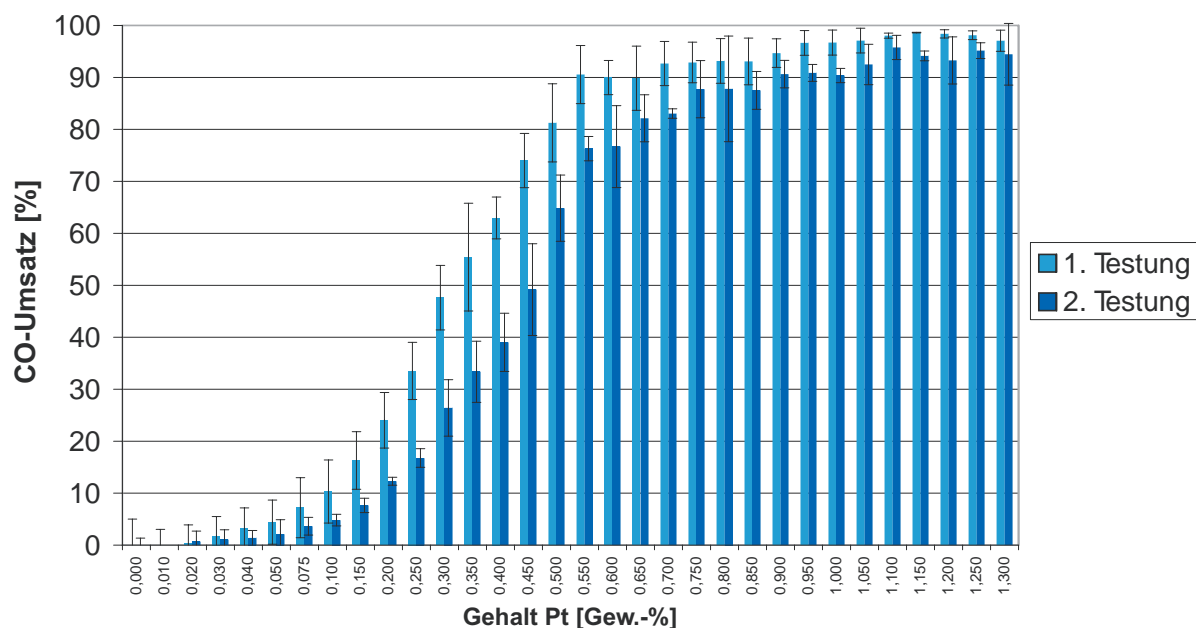


Abbildung 5.20: Bibliothek mit 4 x 32-Individuen – CO-Umsatz und Desaktivierungsverhalten der reduzierten, unkonditionierten Katalysatoren bei 110°C in Abhängigkeit des Platingehalts. (Analytik via GC: Darstellung des mittleren Umsatzes und der Standardabweichung über vier identische Kanäle.^[274])

Wie Abbildung 5.20 zu entnehmen, kommt es zwischen einer ersten Messung (TOS: (4 + 0,5) min)¹¹ der frisch unter H₂ reduzierten Bibliothek und dem unmittelbar folgenden zweiten Testlauf (TOS: (4 + 0,5) min) zu einer signifikanten Umsatzeinbuße an CO, zum Teil um über 20%. Dieser Effekt ist bei den nachfolgenden Untersuchungen bei höherer Temperatur sowie nach Konditionierung nicht mehr zu detektieren.

¹¹ Details der Messeinstellungen sind weiterführend in Abschnitt 6.6 beschrieben.

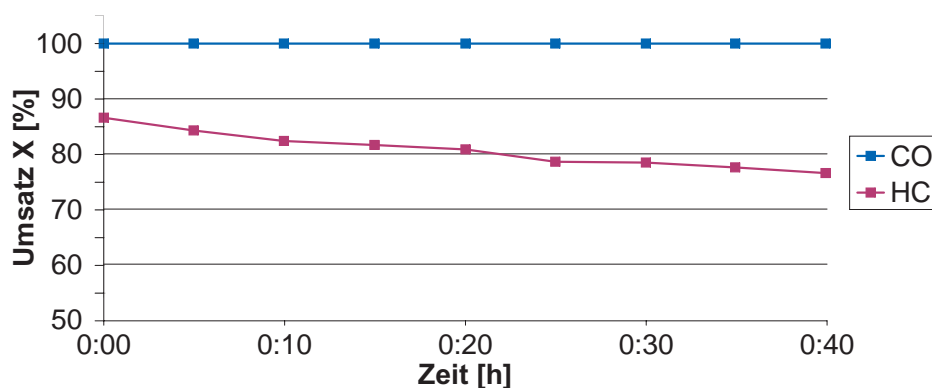


Abbildung 5.21: Veränderung des CO- und Propen(HC)-Umsatzes in Abhängigkeit der Zeit in einem Monolithkanal (Spalte 16, Reihe 0) eines uniform mit 4,7 Gew.-% Pt/SiO₂ präparierten Monolithen, Messtemperatur 200°C.^[270]

Desaktivierungsprozesse wurden überdies gezielt in weiteren Studien betrachtet. Ein der Zusammensetzung in Tabelle 5.4 vergleichbares Prüfgas mit zusätzlich bis zu 21 Vol.-ppm SO₂ 3.8, führte transient zu einer unter den einstellbaren Betriebsbedingungen irreversiblen Vergiftung der untersuchten Systeme.^[270, 274] Es stellt einen weiteren Schritt zur Abbildung realer Abgasgemische im Hochdurchsatzexperiment dar. So ist anhand Abbildung 5.21 exemplarisch die Desaktivierung eines Pt/SiO₂-Systems mit 4,7 Gew.-% des Edelmetalls in einem Monolithkanal zu sehen. Dargestellt ist die Abnahme des Propen-Umsatzes über einen entsprechenden Zeitraum.

Von M. Lucas wurden darüber hinaus einzelne mono- und bimetallische Katalysatoren auf SiO₂- und Al₂O₃-Trägermaterialien auf ihre initiale Desaktivierungstendenz hin untersucht,^[270] wie Abbildung 5.22 für eine entsprechende Bibliothek zeigt. Hierzu wurde ein Kanal jeweils über zwei Messperioden beobachtet und somit Messdaten nach 4,5 min und insgesamt 9 min TOS erhalten.

5.7.4 Bewertung der Hochdurchsatzplattform

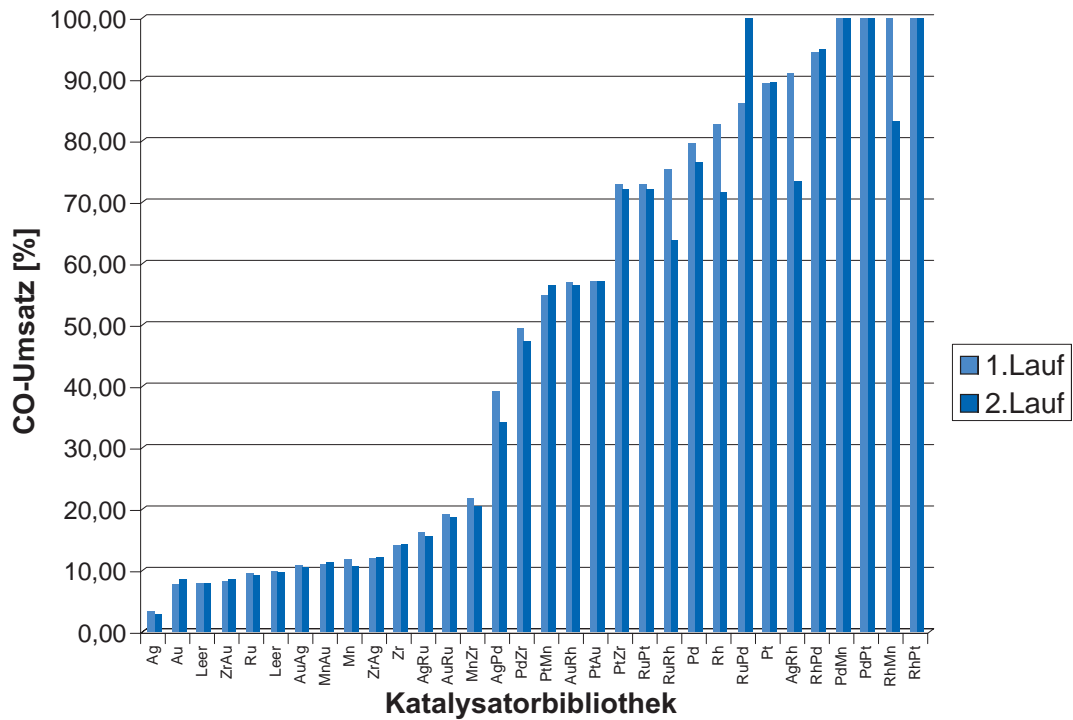
Zusammenfassend stellt der 128-Kanal-Monolithreaktor in Kombination mit der in Abschnitt 5.4.2 angeführten exakten präparativen Kontrolle der Metallgehalte und der diskutierten uniformen Distribution über den Kanal somit eine zuverlässige HTT dar, die in Dimensionen eines *primary screenings* eine hohe apparative und präparative Kontrolle erlaubt.

Die aus den statistischen Verfahren erhaltenen Daten sind in erster Näherung als Richtwerte für die Auslegung der Präparations- und Testparameter für kommende Studien zu beachten.

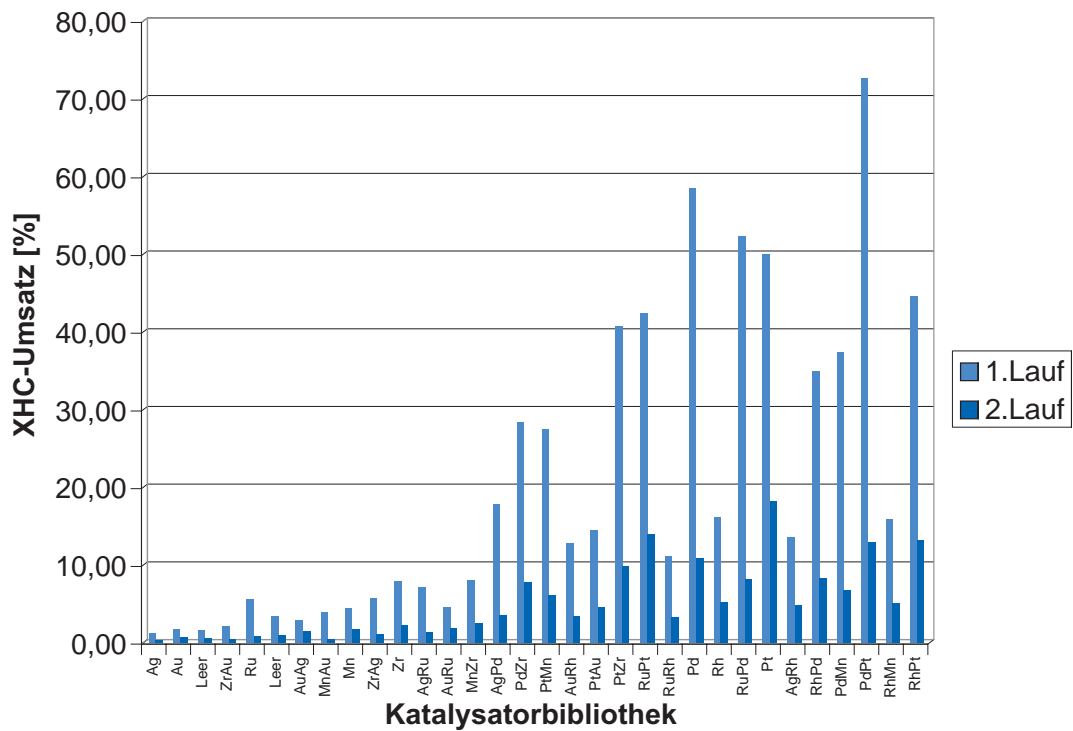
Es können gezielt Desaktivierungsprozesse induziert und beobachtet werden. Um andererseits die Komplexität der zu untersuchenden Systeme zu verringern und Katalysatorbibliotheken auch über mehrere Untersuchungen hinweg vergleichbar einsetzen zu können, ist eine Konditionierung durchzuführen und bewusst auf Prüfgaskomponenten wie von SO₂ zu verzichten.

So zeigt hierzu Abbildung 5.23 exemplarisch die mehrfache Wiederholung einer Messung bei 150°C nach Alterung bei 600°C, (Abbildung 5.23a) sowie die Gegenüberstellung der Ergebnisse zweier analoger Bibliotheken (M1 und M2) nach gleicher Vorbehandlung und unter identischen Testbedingungen (Abbildung 5.23b). Die erzielten Resultate sind im Rahmen der Standardabweichung als identisch zu betrachten und zeigen so die Reproduzierbarkeit der in der Apparatur durchgeführten Messungen sowie des vollständigen Mess- und Präparationsverfahrens.

Mit dem 128-Kanal-Monolithreaktor liegt somit eine erfolgreich optimierte und validierte apparative Hochdurchsatztechnologie vor. Eine Evaluierungsstudie zur Integration der HT-Plattform

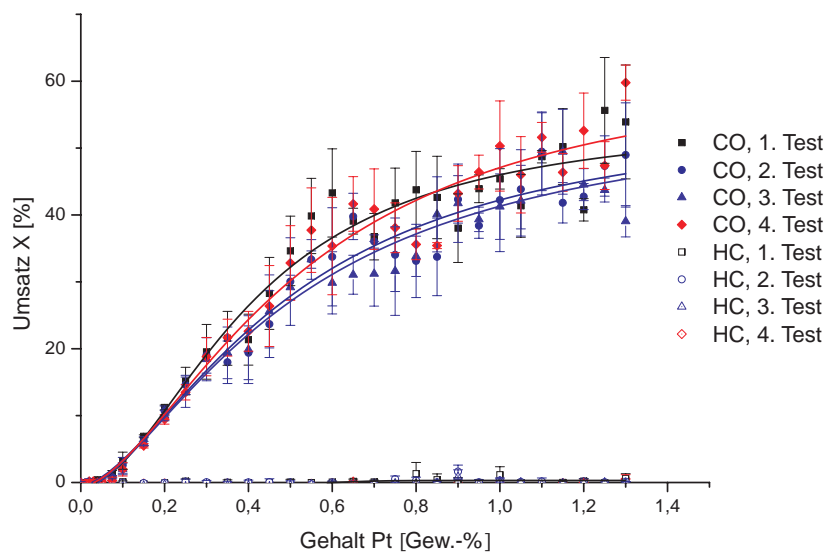


(a) Veränderung des CO-Umsatzes.

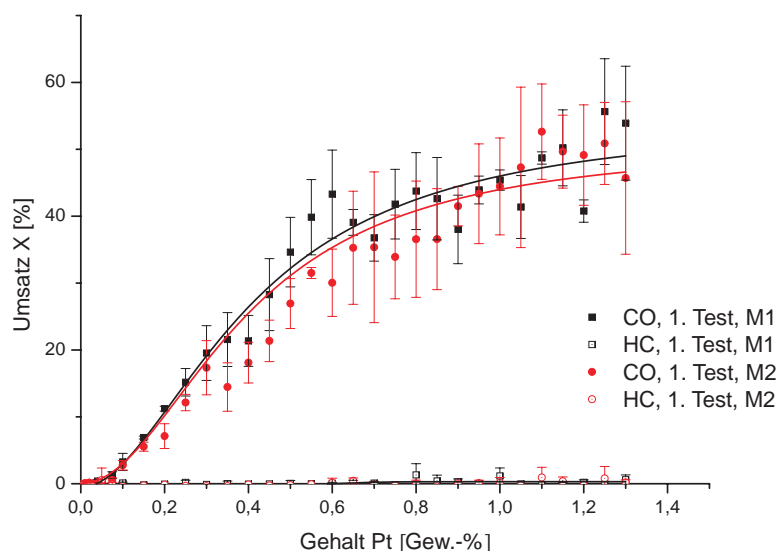


(b) Veränderung des Propen(HC)-Umsatzes.

Abbildung 5.22: Aktivierungs- und Desaktivierungsphänomene einer Bibliothek mono- und bimetallischer Al_2O_3 -geträgerter Katalysatoren (Analytik GC, Messtemperatur je 225°C , TOS = 4,5 min beziehungsweise zweimal 4,5 min für den zweiten Testlauf).^[270]



(a) Umsatzvergleich über eine Messreihe der Bibliothek M1 unter identischen Bedingungen.



(b) Umsatzvergleich der analog vorbehandelten Bibliotheken M1 und M2 unter identischen Bedingungen.

Abbildung 5.23: Vergleich der Messungen zweier Bibliotheken M1 und M2 nach analoger Präparation und Vorbehandlung und abschließender Alterung bei 600°C (Zugrundeliegende Daten aus Arbeiten von F. Raif,^[274] die über die jeweiligen Datenpunkte gelegten Graphen dienen ausschließlich der besseren Veranschaulichung; Messtemperatur $T=150^{\circ}\text{C}$, $VVH=26\,000\text{ h}^{-1}$, $TOS = 4,5\text{ min}$, GC-Analytik).

in ein komplementäres Optimierungsverfahren ist gemäß der Beschreibung in Abschnitt 1.2 Gegenstand dieser Arbeit. Die hierbei durchzuführenden Untersuchungen dienen gleichzeitig der weiteren Bewertung und Optimierung der Ergebnisqualität im Rahmen einer Langzeitstudie.

6 Methodische und experimentelle Detailarbeiten

Aufbau des Optimierungsverfahrens und
Integration des
128-Kanal-Monolithreaktors

6.1 Aufbau der Optimierungsprozedur

Zur Ausführung der Operationen eines Genetischen Algorithmus wurde mit unter Microsoft-Excel[™] generierten flexiblen Visual Basic[™]-Routinen (VBA[™], Visual Basic for Applications) eine konventionelle, weit verbreitete Softwareumgebung zugrundegelegt. Externe Zufallszahlengeneratoren erlaubten die Integration von Zufallsexperimenten. Sie dienten zur Wahl der Startpopulation und Ausführung der Genetischen Operatoren. Die Einrichtung der Optimierungsprozedur – genauer die Einstellung der Algorithmusparameter – erfolgte ohne ein vorangehendes Training heuristisch auf Basis der in der Literatur beschriebenen Arbeiten.^[80, 104, 147, 183] Abbildung 6.1 gibt ein Schema der realisierten Prozessstruktur wieder.

Einzelne mit dem 128-Kanal-Monolithreaktor gemessene Monolithbibliotheken wurden im Rahmen des Verfahrens zu Generationen zusammengefasst und ihre Ergebnisse zur Bearbeitung vorgelegt. Anstelle der üblichen Analyse vollständiger *light-off* Kurven über einen weiten Temperaturbereich wurden – entsprechend einem auf höheren Durchsatz ausgelegten Prozess – Umsatzdaten bei nur zwei Temperaturen (150°C, 230°C) betrachtet. Eine Kostenrechnung erfolgte auf Basis von Weltmarktpreisen der eingesetzten Metalle. Aus diesen Informationen und der erzielten Messqualität resultierte die abschließende Katalysatorbewertung gemäß einer *multi-objective optimisation*. Unter Zusammenfassung der evaluierten Kriterien wurde ein Katalysator-ranking vorgenommen, auf welches Algorithmusoperatoren (Elitismus, Selektion, Genetische Operatoren) Anwendung fanden. Zur Studie des Verfahrensverlaufs wurden entsprechend keine Abbruchkriterien vorgegeben.

Im Folgenden wird detailliert auf die einzelnen Aspekte des in Abbildung 6.1 aufgeführten Verlaufsdigramms eingegangen.

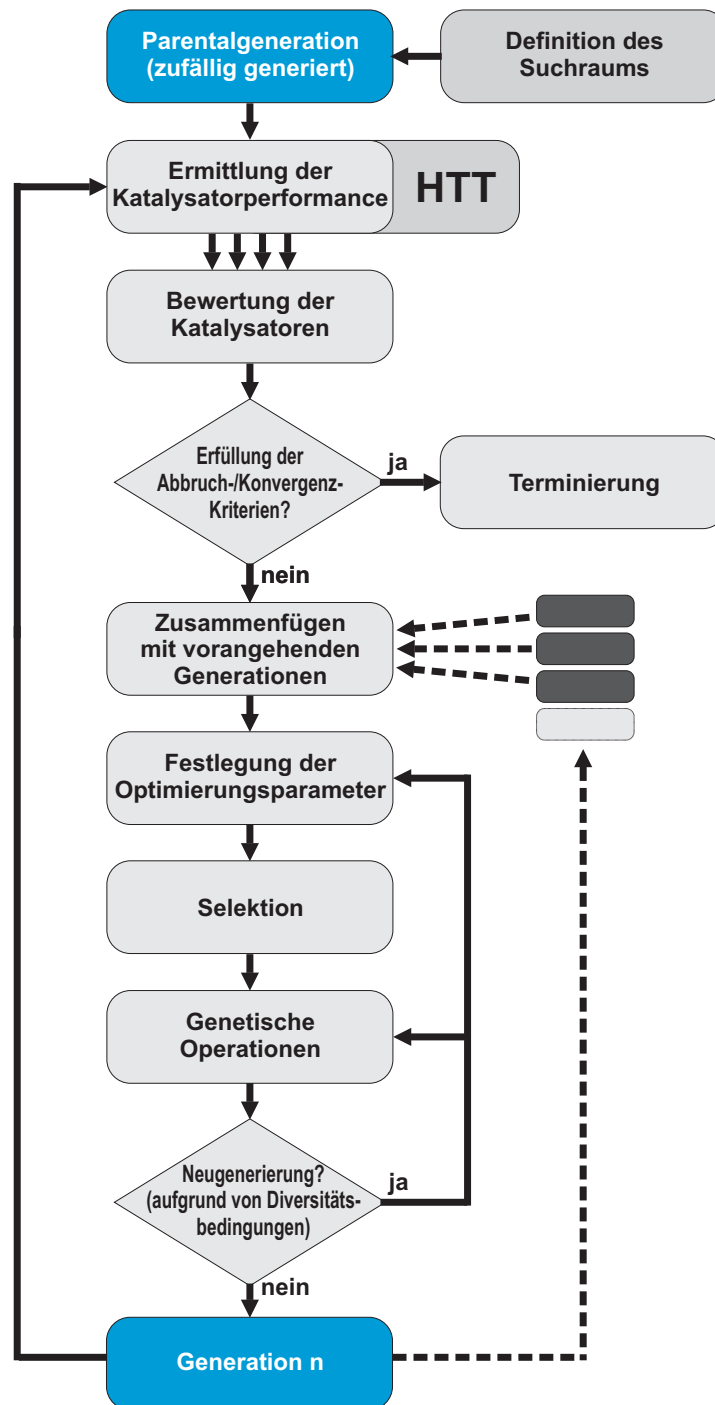


Abbildung 6.1: Ablaufschema des realisierten iterativen Optimierungsverfahrens.

6.2 Festlegung des Suchraums

6.2.1 Katalysatordefinition

Zur Bestimmung des Suchraums musste festgelegt werden, wie seine einzelnen Individuen prinzipiell strukturiert sein dürfen. Tabelle 6.1 gibt hierfür eine allgemeine Katalysatordefinition

Tabelle 6.1: Katalysatoren – Festlegung des Suchraumes.

n_1	x_1	n_2	x_2	n_3	x_3	Al_2O_3
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------------------------

mit n_i Elemente des Katalysators (Wert: $0 \dots (N - 1)$)

x_j Gehaltsstufe der Elemente (Wert: $0 \dots (X - 1)$)

(Chromosom, Genetischer Kode) an. Ein zulässiger Katalysator wird entsprechend durch die Variablen n_i , x_i sowie das Trägermaterial beschrieben. n_1 , n_2 und n_3 repräsentieren Elemente (Metalle), die in jeder Form oder Phasenzusammensetzung auf einem Al_2O_3 -washcoat vorliegen können. Ihnen zugehörig sind die auf die jeweils voranstehende Elementkomponente bezogenen Massenanteile x_1 , x_2 und x_3 .

6.2.2 Festgelegte Suchraumelemente: Primär- und Sekundärträger

Mit dem Einsatz der vorangehend in Abschnitt 5.4 beschriebenen Monolithbibliotheken wurde der Suchraum gemäß Tabelle 6.1 apparativ auf Katalysatoren eines einzelnen Trägermate-

Tabelle 6.2: Daten der eingesetzten Primär- und Sekundärträgergeometrie.

Monolith	Breite	[cm]	6,0
	Höhe	[cm]	7,5
	Tiefe	[cm]	3,0
	Wandstärke	[mm]	0,5
	geometrisches Volumen	[ml]	135
Kanal	Breite	[mm]	2,50
	Höhe	[mm]	75,00
	Tiefe	[mm]	2,50
	Kanalvolumen	[μl]	468,75
Charakteristika	Zelldichte	[cpsi]	72,00
	Zelldichte	[Zellen/ cm^2]	11,00
	offene Frontfläche	[%]	69,44
	geometrische Oberfläche/Monolith	[cm^2]	1500,00
	Gasvolumen	[ml]	93,75
	Verdrängungsvolumen	[ml]	41,25
Kanalmatrix	Monolith	[Kanäle]	20 x 10
	Monolith, genutzt	[Kanäle]	16 x 8
washcoat	Beladung $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	[g/l]	100,00
	Beladung, Monolith	[g]	13,50
	Beladung, Kanal	[mg]	67,50
	Porosität	[ml/g]	0,42-0,50
	BET (N_2)	[m^2/g]	140,00

rials begrenzt. Als Sekundärträger wurde ein industriell eingesetzter γ -Al₂O₃-*washcoat* vorgegeben. Die von der Inocermic GmbH, Hermsdorf bezogenen, hochgebrannten Cordierit 410-Wabenkörper (Zelldichte 72 cpsi) definieren die Geometrie der *plug-flow*-Reaktormatrix. Die Beladung der Primärträger erfolgte gemäß den in Abschnitt beschriebenen Verfahren. Sie wurde standardisiert durch die Umicore AG, Hanau mit einer Zielvorgabe von 100 g/l Monolithvolumen ausgeführt.

Aus Abbildung 6.2 und Tabelle 6.2 können zusammenfassend die zum Einsatz als Katalysatorbibliothek vorgegebenen Dimensionen der *washcoat*- und Reaktorgeometrie entnommen werden. Als Berechnungsgrundlage zur *iw*.-Präparation war – analog den Untersuchungen von *Lucas et al.*^[2] (vergleiche Abschnitt 5.4.2) – eine effektive Absorptionskapazität von 500 µl/g zu betrachten.¹

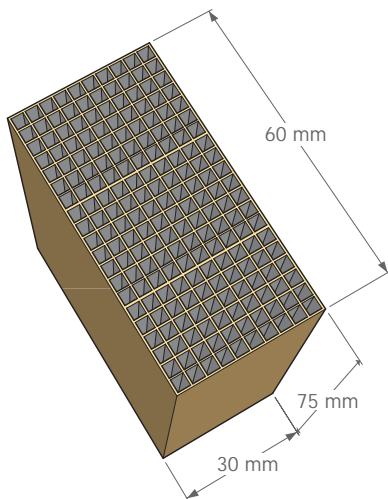
6.2.3 Variable Suchraumelemente: Elemente und Gehaltsstufen

Zur Auswahl der Komponenten n_i wurden zunächst alle nicht-radioaktiven Metalle des Periodensystems der Elemente (PSE) in Betracht gezogen. Weitere Einschränkungen der 60 potentiellen Metalle erfolgten heuristisch beziehungsweise entsprechend industrieller Vorgaben.

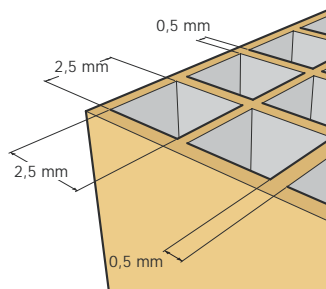
So wurden Chrom, Osmium, Cadmium, Quecksilber und Thallium aufgrund ihrer gesundheitlichen Risiken ausgeschlossen. Weiterhin wurde auf die Betrachtung von Blei verzichtet, da seine Wirkung als effektives Katalysatorgift bekannt ist und einem dem Präparationsverfahren zugrundeliegenden Risiko der Verschleppung geringer Spuren entgegengewirkt werden sollte. Eine nachhaltige Beeinflussung der Resultate sollte so vermieden werden. Abschließend wurde durch Ausschluss der Alkalimetalle die Elementanzahl auf 49 Komponenten (N_{1-49}) reduziert. Die dem Optimierungsverfahren beziehungsweise der Erstellung einer Parentalgeneration zugrundeliegende Elementauswahl kann Anhang F.2.1, Abbildung F.1 entnommen werden. Für alle Komponenten wurde je ein apparativ verwendbarer *precursor* gewählt.

Für eine gewählte Komponente n_i waren drei diskrete Gehaltsstufen X_{1-3} einstellbar. x_i wurde dabei mit 0 Gew.-%, 0,2 Gew.-% oder 0,8 Gew.-% festgelegt. Die Belegung von n_1 , n_2 oder n_3 mit identischen Komponenten wurde nicht ausgeschlossen. Ebenso waren Kombinationen

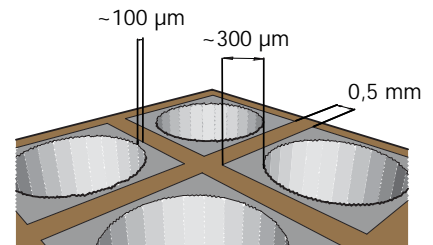
¹ Bedingt durch den Herstellungsprozess kommt es in der Regel zu Abweichungen von den idealen Maßen des Primärträgers. Durch Strangziehen und Schneiden im Rahmen des Herstellungsprozesses müssen geringfügige Abweichungen akzeptiert werden, die im Rahmen von Präparation und Messung zu berücksichtigen sind. Die Maßgenauigkeit wird dabei standardgemäß durch die Allgmeintoleranzen für Maße keramischer Werkstücke für die Elektrotechnik nach DIN 40680 Teil 1 begrenzt. Zur Beschichtung wurden nur Wabenkörper verwandt, deren geometrische Abweichungen im Rahmen des durch Mess- und Pipettierrobotik vorgegebenen Korrekturbereichs lagen. Weitere Toleranzen waren bei der Monolithbeschichtung zu beachten.



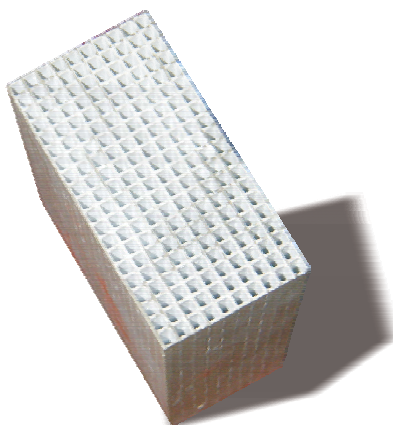
(a) Ideale Geometrie der eingesetzten Cordierit-Monolithe.



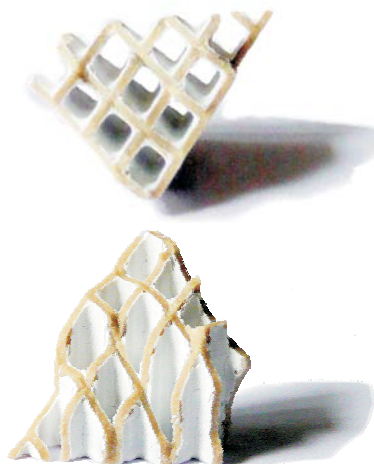
(b) Kanalgröße und Wandstärke des Primärträgers.



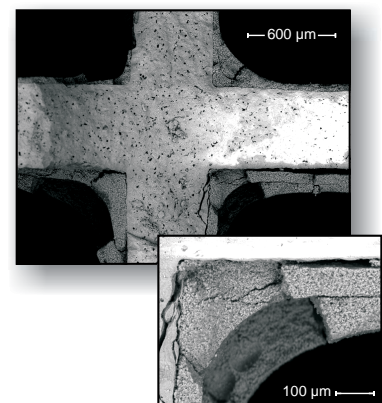
(c) Schichtdicke des Sekundärträgers (Größenordnung).



(d) Eingesetzter Cordierit-Monolith mit Al_2O_3 -washcoat.



(e) Monolithfragment: Al_2O_3 -washcoat an den Kanalwänden.



(f) Monolithfragment: REM-Aufnahme eines Wandkreuzes.

Abbildung 6.2: Dimensionen des eingesetzten Primärträgers (Cordierit 410, Inocermic GmbH, Hermsdorf) und Sekundärträgers (technischer aloxns-washcoat, Umicore AG & Co. KG, Hanau).

mit der Vergabe eines Massenanteils von 0 Gew.-% zulässig, wodurch die Bildung sowohl ternärer als auch binärer Elementkombinationen und die Aufbringung einzelner Elemente sowie des reinen Basis-washcoats (Blindproben) möglich waren. Eine einzelne Komponente konnte so gemäß Definition nach Tabelle 6.1 insgesamt in den zehn Gehaltsstufen 0 Gew.-%, 0,2 Gew.-%, 0,4 Gew.-%, 0,6 Gew.-%, 0,8 Gew.-%, 1,0 Gew.-%, 1,2 Gew.-%, 1,6 Gew.-%, 1,8 Gew.-% und maximal 2,4 Gew.-% auftreten. Kombinationen zweier Metalle waren in insgesamt 16 Gehaltskombinationen und trimetallische Zusammensetzungen in acht Gehaltskombinationen zugänglich.

Dies ist zusammenfassend in Abbildung 6.3 dargestellt.

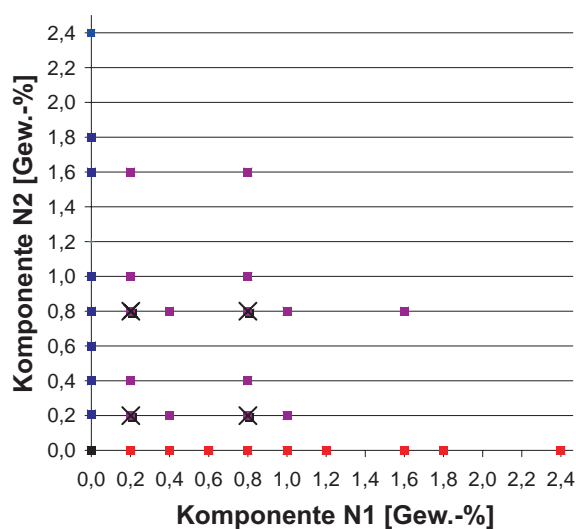
6.2.4 Suchraumgröße

Aus den Kombinationsmöglichkeiten der 49 Elemente (siehe Anhang F.2.1) unter Berücksichtigung der drei Gehaltsstufen belief sich die Menge aller Katalysatorzusammensetzungen des Suchraums auf **166 650** Individuen. Eine zugrundeliegende Berechnung kann Anhang E.2.2 entnommen werden.

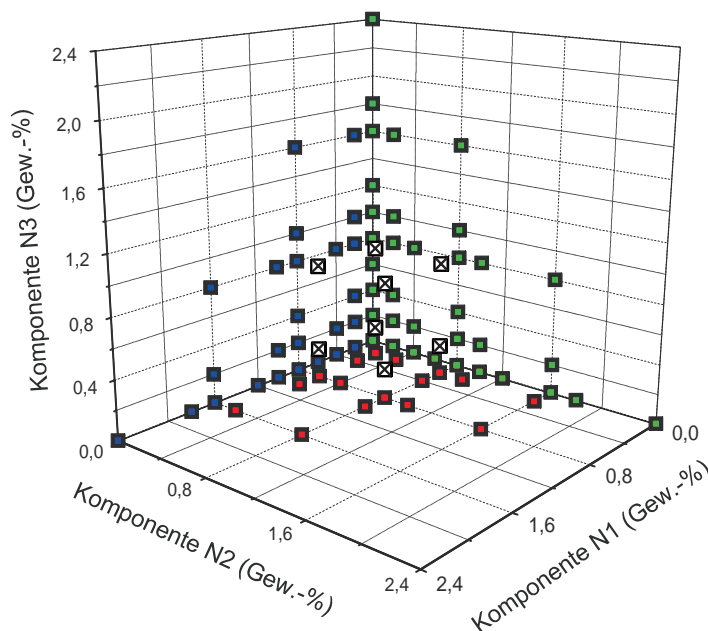
6.3 Kodierung

Zur Kodierung des beschriebenen Suchraumes wurde eine Repräsentation im Dezimalsystem gewählt. Hierzu wurden den Elementen Nummern von 0 bis $N - 1$ (entsprechend $N - 1 = 48$) und den Gehalten Nummern von 0 bis $X - 1$ (entsprechend $X - 1 = 2$) zugewiesen. Über das in Tabelle 6.3 angegebene Berechnungssystem werden alle Katalysatoren des Suchraums durch eine kontinuierliche Zahlenreihe von 0 bis $[(N \cdot X)^k - 1]$ (entsprechend 3 176 522) beschrieben.²

² $(N \cdot X)^k$ – Berechnung für Ziehen mit Zurücklegen unter Berücksichtigung der Reihenfolge, wobei k der maximalen Anzahl an Komponenten eines Katalysators entspricht.



(a) Kombinationen eines binären Systems – monometallische Kombinationen sind rot (n_1) und blau (n_2) markiert.



(b) Kombinationen eines ternären Systems – bimetallische Kombinationen sind rot (n_1, n_2), blau (n_1, n_3) oder grün (n_2, n_3) markiert.

Abbildung 6.3: Mögliche Elementkombinationen einer Katalysatorzusammensetzung – trimetallische Kombinationen und Kombinationsmöglichkeiten sind jeweils hervorgehoben (X).

Tabelle 6.3: Dezimalkodierung der Katalysatoren.

Gen	Kodierung		
n_1	n_1		
x_1	$x_1 \cdot N$	mit	
		N	Anzahl aller möglichen Elemente
n_2	$n_2 \cdot (N \cdot X)$	X	Anzahl aller möglichen Gehaltsstufen
x_2	$x_2 \cdot N \cdot (N \cdot X)$	n_i	Elemente des Katalysators (Wert: $0 \dots (N - 1)$)
n_3	$n_3 \cdot (N \cdot X)^2$	x_j	Gehaltsstufe der Elemente (Wert: $0 \dots (X - 1)$)
x_3	$x_3 \cdot N \cdot (N \cdot X)^2$	Σ	Summe aller Beträge
Al_2O_3	0		
Kode	Σ		

So werden formal alle Katalysatoren eindeutig kodierbar und dekodierbar. Real präparierbare Katalysatorzusammensetzungen können dabei durch mehrere Codes repräsentiert werden. Zur Kodierung werden Komponentenreihenfolgen und Mehrkomponentensysteme mit $x_i = 0$ in Abhängigkeit der Komponente n_i unterschieden, die keine reale Entsprechung unterscheidbarer Katalysatoren haben. Auf Grundlage der in Anhang E.2 aufgeführten Berechnungen ergaben sich die in Tabelle 6.4 gegenübergestellten realen und theoretischen Anteile an Katalysatortypen.

Eine Population kann über die Generierung einer der gewünschten Populationsgröße entsprechenden Anzahl Zufallszahlen aus der Zahlenreihe erzeugt werden. Genetische Operatoren wirken über die Veränderung oder den Austausch einzelner Nummernbestandteile. Die entsprechend Tabelle 6.4 veränderten Auswahlwahrscheinlichkeiten mono-, bi- und trimetallischer Systeme implementieren dabei eine Bevorzugung einfacher strukturierter Systeme mit ein oder zwei zu präparierenden Komponenten und geringerem Metallgehalt.

Tabelle 6.4: Vergleich realer Katalysatoren und aus der Kodierung resultierende Möglichkeiten.

Möglichkeiten	Katalysatoren		Kodierung	
	Anzahl	Anteil [%]	Anzahl	Anteil [%]
Gesamt:	166650	100	3176523	100,0
Blindproben:	1	0,006	117649	3,7
Monometallisch:	441	0,26	735098	23,1
Bimetallisch:	18816	11,29	1439424	45,3
Trimetallisch:	147392	88,44	884352	27,8

6.4 Generierung der Startpopulation

6.4.1 Bestimmung der Populationsgröße

Die Auswahl der Startpopulation/Parentalgeneration erfolgte rein stochastisch – folglich ebenfalls ohne die Berücksichtigung literaturbekannter Systeme oder allgemein den Einsatz von Heuristik. Mit Wahl einer Populationsgröße von 480 Individuen pro Generation kann diese – gemäß der Kodierung – durch die Erzeugung von 480 Zufallszahlen im Bereich von 0 bis 3 176 522 bestimmt werden. Tabelle 6.5 zeigt exemplarisch die Dekodierung eines Ausschnitts der Zahlenfolge. Wie in Abbildung 6.4 dargestellt, gibt die statistisch generierte Startpopulation die über die Kodierung festgelegten Auswahlwahrscheinlichkeiten wieder und repräsentiert die gewünschte Verteilung auf mono-, bi- und trimetallische Kombinationen.

Insgesamt sind in der zufälligen Auswahl 402 individuelle Katalysatoren vertreten (Suchraumanteil: 0,241%; siehe Tabelle 6.6). Um die Startpopulation möglichst divers und mit hoher Informationsdichte zu erhalten, wurden Dubletten in einem iterativen Prozess durch schrittweise Neuausgabe von Zufallszahlen entfernt bis alle 480 Nummerncodes individuelle Katalysatorzusammensetzungen repräsentierten (Suchraumanteil: 0,288%; siehe Tabelle 6.6, Abbildung 6.5). Hieraus ging die in Abbildung 6.6 dargestellte Auswahlhäufigkeit eines Gens/Elements für die Startpopulation hervor.

Tabelle 6.5: Erhalt der Parentalgeneration durch Dekodierung einer zufällig ausgegebenen Zahlenreihe – Ausschnitt der für die 480 Individuen der Parentalgeneration ausgegebenen Zufallszahlen.

Nummer	Kode	x_1	x_2	x_3	n_1	n_2	n_3	$N_{i,1}$	$X_{i,1}$	$N_{i,2}$	$X_{i,2}$	$N_{i,3}$	$X_{i,3}$
								[Gew.-%]		[Gew.-%]		[Gew.-%]	
1	3014800	2	1	2	26	26	41	Nd	1	Ti	0,8		
2	1251322	1	2	1	9	35	8	Dy	0,2	Sc	0,8	Cu	0,2
3	698518	2	0	0	23	47	32	Mn	0,8				
4	1422146	1	2	1	19	21	16	Ir	0,2	Lu	0,8	Hf	0,2
5	1068473	1	1	1	28	16	0	Pd	0,2	Hf	0,2	Ag	0,2
6	2794627	0	0	2	10	48	31	Re	0,8				
7	2127272	0	1	2	35	16	0	Hf	0,2	Ag	0,8		
8	1103273	0	0	1	38	8	2	Au	0,2				
9	1881584	2	0	1	33	10	38	Ru	0,8	Sr	0,2		
...													
476	2882753	1	1	2	34	10	35	Sb	0,2	Er	0,2	Sc	0,8
477	1305159	1	1	1	44	9	11	W	0,2	Dy	0,2	Eu	0,2
478	2249161	1	0	2	12	12	6	Fe	0,2	Ce	0,8		
479	1640127	0	2	1	48	34	26	Sb	0,8	Nd	0,2		
480	968118	2	2	0	25	19	44	Nb	0,8	Ir	0,8		

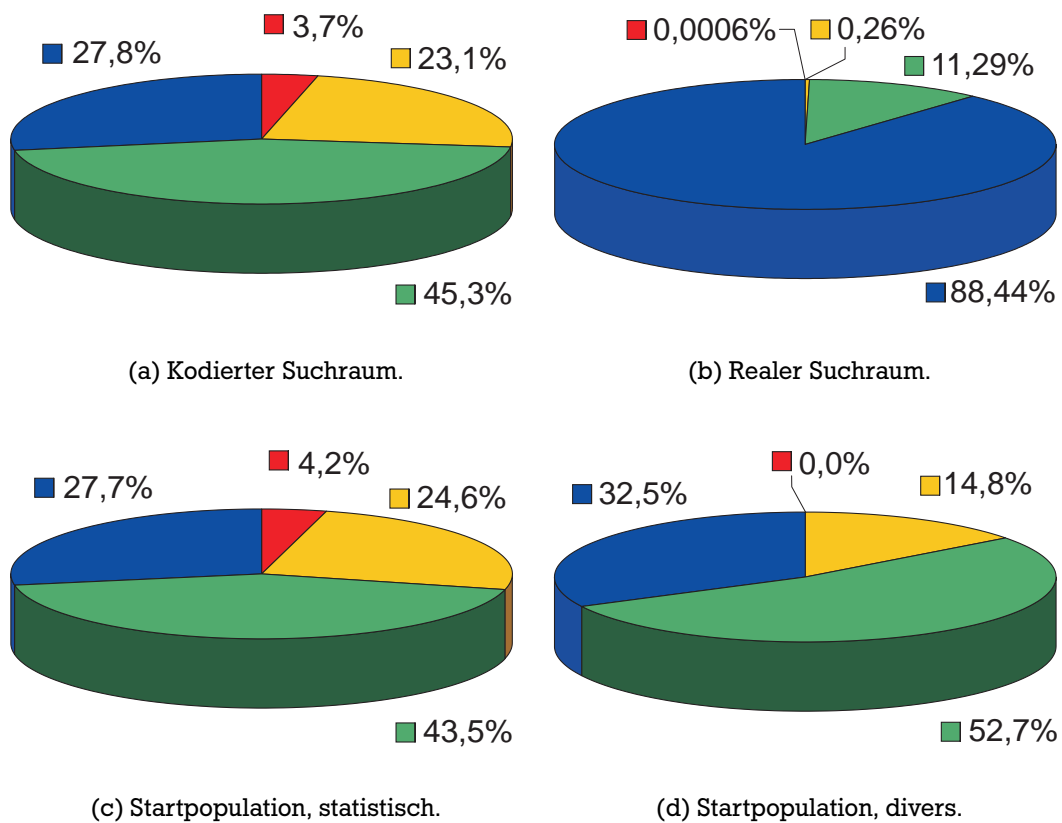
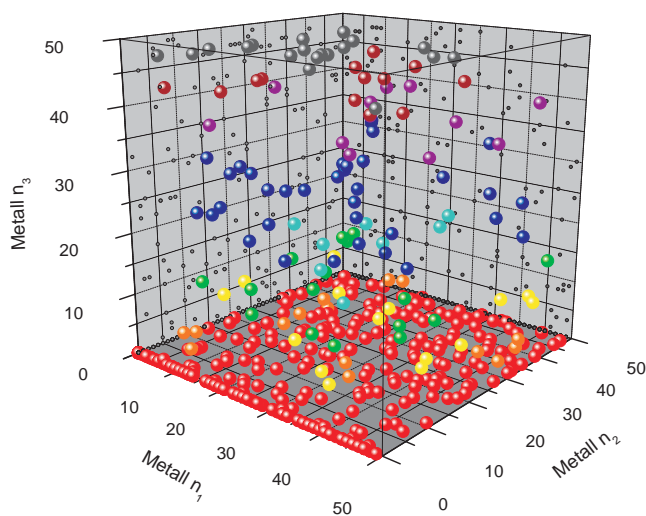


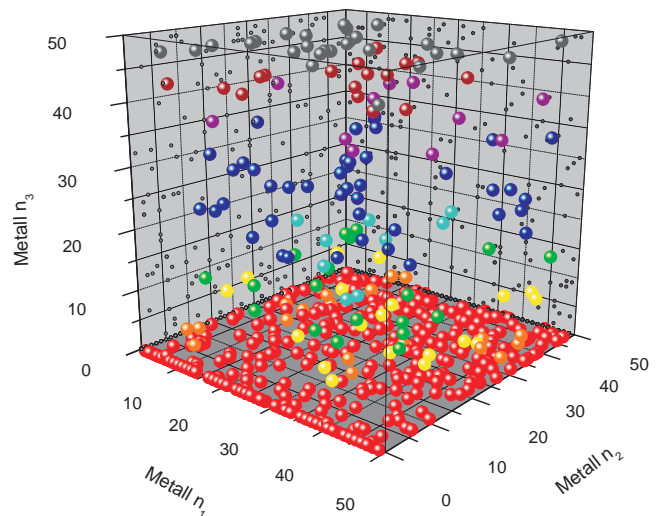
Abbildung 6.4: Theoretische Wahrscheinlichkeiten der Wahl eines Katalysatortyps (Blindprobe rot; monometallisch gelb; bimetallisch grün; trimetallisch blau) im Vergleich zur statistischen Auswahl der Startpopulation vor und nach der Entfernung von Redundanzen.

Tabelle 6.6: Analyse der Elterngeneration nach rein statistischer Auswahl (oben) und Diversifizierung (unten).

	Katalysatoren		Redundanzen		Änderungen	
	Anzahl	Relation [%]	Anzahl	Relation [%]		
Blind	20	4,2	20	4,2		
1	118	24,6	50	10,4		
2	209	43,5	8	1,7		
3	133	27,7	0	0,0		
Summe	480	100,0	78	16,3		
Blind	0	0	0	0,0	-20	-4,2
1	71	14,8	0	0,0	-47	-9,8
2	253	52,7	0	0,0	+44	+9,2
3	156	32,5	0	0,0	+23	+4,8
Summe	480	100,0	0	0,0	-	-



(a) Zufällig generierte Startpopulation.



(b) Startpopulation nach Entfernen von Redundanzen.

Abbildung 6.5: Startpopulation – Vereinfachte Darstellung des Suchraums unter Nichtberücksichtigung der Gehaltsvariationen.

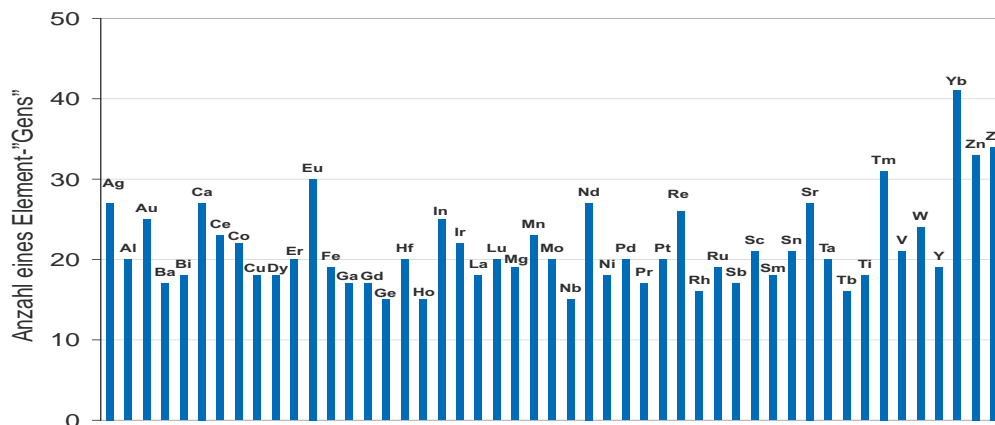


Abbildung 6.6: Repräsentation der Elementkomponenten in der Startpopulation.

6.4.2 Integration zufälliger Elemente

Dekodierung, Diversifizierung und Analyse erfolgten über verknüpfte MS-Excel™-Datenblätter. Um Periodizitäten zu vermeiden, wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Generierung der Zufallszahlen nicht auf den in Microsoft-Excel™ beziehungsweise in Microsoft-VBA™ implementierten PRNG zurückgegriffen. Die externe Quelle *Random.org* bietet einen frei verfügbaren TRNG, der Zufallszahlen auf Basis atmosphärischen Rauschens erzeugt.^[148, 276]

Die benötigten 480 Zufallszahlen für die Startpopulation wurden über einen hier verfügbaren

random integer generator erzeugt.³ Der erste Zugang zu *Random.org* und die Ausgabe der zur Erzeugung der Startpopulation verwendeten Zufallszahlen erfolgte im November 2005. Seit dem 1. April 2007 liefert der Service zudem definierte Datumsstempel und zusätzliche Analysendaten über die generierten Zufallszahlen und die zeitabhängige Umwandlung der atmosphärischen Phänomene. Zur Dokumentation der Qualität der Zufallszahlen wurde exemplarisch die Gleichverteilung eines Datensatzes von 65 000 Zufallszahlen im Bereich von 0 bis 100 untersucht (siehe Anhang E.3).

Derselbe Zufallszahlengenerator wurde auch zur Implementierung der Zufallszahlen für die Selektionsoperatoren und Genetischen Operatoren des EA verwendet. Hier werden allerdings die Zufallszahlen des TRNG im Sinne eines PRNG genutzt und große Zufallszahlentabellen vorgelegt (vergleiche Abschnitt 6.10.4.3).

6.5 Evaluierung der Katalysatoren

6.5.1 Grundlagen

Die Katalysatorevaluierung umfasst die Schnittstelle zwischen der apparativen Hochdurchsatztechnologie (Präparation und Screening) und der gezielten Auswertung der gewonnenen Daten zur Integration in das Optimierungsverfahren beziehungsweise allgemein zur komplementären Datenverarbeitung. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Technologien und Methoden beruhen auf den in Abschnitt 5 beschriebenen von *Lucas et al.*^[270] validierten Verfahren.

Apparative Veränderungen wurden vorgenommen, um den Anforderungen des geplanten Prozesses – eine hohe interne Vergleichbarkeit der zu untersuchenden Katalysatoren, Reaktoren und Bibliotheken und deren Gewährleistung über langfristige Messserien – gerecht zu werden.

Die nachfolgende Liste gibt einen Überblick über die grundlegenden apparativen Schritte der Datengewinnung, ausgehend von den einsatzfertig bezogenen industriell über *dip-coating* mit γ -Al₂O₃ beschichteten Wabenkörper (Abschnitt 6.2.2):

1. Vorbehandlung

- Trocknung, 300°C, Luft, 3,5 h + Abkühlung, Trockenschrank

2. Imprägnierung der Monolithbibliothek, I-III

- a) Mischen der Imprägnierlösungen, circa 2 h, TECAN-Miniprep60®
- b) *pseudo-iw*-Imprägnierung, circa 2 h, TECAN-Miniprep60®
- c) Trocknung, 300 W, Luft, 5 min/7,5 min, Mikrowelle

³ Anhang E.3 beschreibt die hierzu unter <http://random.org/integers/> erforderlichen Angaben. Die Zufallszahlen werden als Zahlenkolonne ausgegeben und können so zur Dekodierung direkt in das MS-Excel™-Datenblatt kopiert werden.

3. Formierung

- a) Kalzinierung, 400°C, Luft, 3,5 h, Formierapparatur
- b) Reduktion, 400°C, H₂, 4 h + Abkühlung, Formierapparatur
- c) Konditionierung, 500°C, Luft, 4 h + Abkühlung, Formierapparatur

4. Messung der Monolithbibliothek

- a) Screening, 150°C, Prüfgas, 11 h, AMTEC[®]-Sniffle SR 50.20C⁴
- b) Screening, 230°C, Prüfgas, 11 h, AMTEC[®]-Sniffle SR 50.20C⁵

Ihre Umsetzung wird in den folgenden Abschnitten detailliert behandelt. Eine zugehörige Auflistung aller zur Präparation eingesetzten Chemikalien und Geräte enthalten die Anhänge F.2 und F.3. Zu allen durchgeführten Präparationen und Messungen sind die relevanten Einstellungen und Konditionen vermerkt und zu entsprechenden Datenbanken (MS-Excel[™] /VBA[™]) zusammengefasst.⁶ Sofern hier nicht anders angegeben, wurden alle eingesetzten, kommerziell erhältlichen Stoffe ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

6.5.2 Messstand: 128-Kanal-Monolithreaktor

Zur Durchführung des HTS wurde die Positioniereinrichtung des AMTEC Sniffle SR 50.20C (Abbildung 6.7) in die in Abbildung 6.8 dargestellte Anlage integriert.⁷

Als Betriebsgase standen Argon 5.0, Helium 4.6, Wasserstoff 5.0 (AirLiquide, Druckgasflaschen 40l, 200 bar) sowie Druckluft (Kompressor, nach Aufreinigung über Filtersystem F1/F2) zur Verfügung. Das zu untersuchende Prüfgas wurde aus zwei kommerziell erhältlichen Spezialgasgemischen (Gasmix #1/#2, AirLiquide, Druckgasflasche 40l, 150 bar; siehe Tabelle 6.7), optional auch jeweils in Kombination mit Luft oder Helium erstellt. Die Einstellung des jeweiligen Massendurchflusses sowie der effektiven Zusammensetzung erfolgt über Massendurchflussregler (FIC03/FIC04). Das Gasgemisch wird über ein beheiztes Leitungssystem (TIC04) dem Verdampferblock (TIC05, TIR04) zugeführt. Dem Testgas kann hier Wasserdampf eingespeist werden, indem ein definierter Flüssigkeitsstrom (FIC04) in das Gasgemisch evaporiert wird. Es wurde Wasser in HPLC-Qualität (Millipore-Filtersystem, 18 MΩ) verwendet, welches in einem Vorratstank vorgelegt werden kann. Ein Vordruck (PIR01, PI01) wird über eine Verbindung des Vorratsgefäßes mit der Gaszufuhr eingestellt, wodurch zudem Auswirkungen von Druckschwankungen auf die resultierende Gaszusammensetzung kompensiert werden. Das erhaltene Gasge-

⁴ Nachfolgend als Messpunkt T₁ bezeichnet, Messbedingungen siehe Anhang F.4.

⁵ Nachfolgend als Messpunkt T₂ bezeichnet, Messbedingungen siehe Anhang F.4.

⁶ Eine Darstellung der Datensammlungen ist in Bezug auf ihren Umfang nicht in die vorliegende Niederschrift zu integrieren. Die Art und Struktur der aufgenommenen Daten sind jedoch jeweils exemplarisch in den relevanten Unterkapiteln angegeben.

⁷ Legende und Gerätebezeichnung sind Anhang F.3 zu entnehmen.

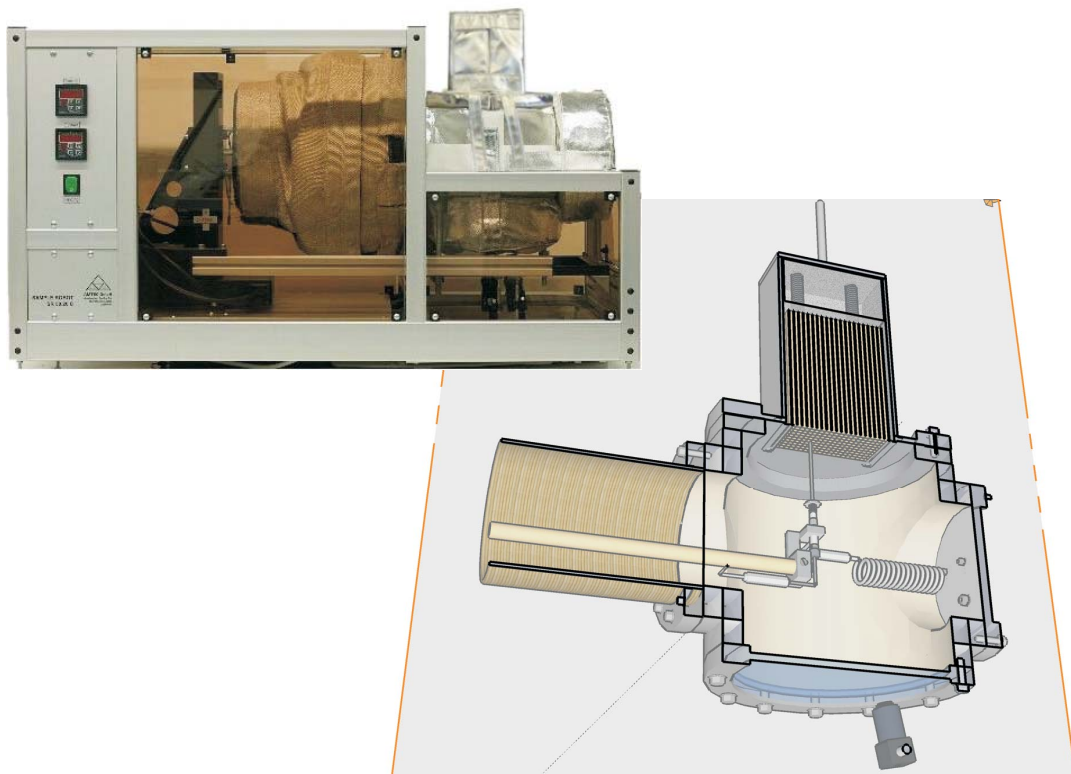


Abbildung 6.7: Eingesetzter AMTEC Sniffle SR 50.20C (links oben) mit Einblick in den schematischen Aufbau des Positioniersystems. Der Querschnitt zeigt Teile des CCD-Systems, Sichtfenster und Monolithhalterung.

Tabelle 6.7: Eingesetzte Spezialgasgemische (AirLiquide, Druckgasflasche 40l, 150 bar) und Wasservorlage.

	Komponente		Sollwert	Istwert ^{1, 2}	Fehler ³
Gasmix #1, CO	Kohlenmonoxid 4.7	[ppm]	648	660	2
	Wasserstoff 3.0	[ppm]	215	219	2
	Propylen 2.5	[ppm]	738	723	2
	Kohlendioxid 4.8	[%]	19,8	20,12	2
	Sauerstoff 4,5	[%]	11,12	11,37	2
	Helium 4.6	[%]	68,9199	Balance	k.A.
Gasmix #2, NO	Stickstoffmonoxid 2.5	[ppm]	750	755	2
	Stickstoffdioxid	[ppm]	0	<7,5	k.A.
	Helium 4.6	[%]	99,925	Balance	k.A.
Wasser #W	Wasser, HPLC, 18 MΩ	[%]	100	k.A.	k.A.

¹Daten für 0°C, 1013 mbar

²exemplarisch für die Prüfgase #1,13, #2,12 und #W4 (Laufnummer gemäß Datenbank)

³gemäß Herstellerangaben

misch wird über ein weiteres beheiztes Leitungssystem (TIC06, TI01) der Positioniereinrichtung und entsprechend dem jeweilig angesteuerten Reaktor (R1-128) zugeführt. Alternativ ist

die Umgehung des Reaktorblocks zur direkten Analyse des Eduktgasgemisches möglich. Ein im gleichen Heizbereich positioniertes Leitungssystem entfernt das Produktgas über die Positioniereinrichtung aus dem Reaktor. Eine Pumpe (P1) erzeugt einen kontinuierlichen Saugstrom, der das Produktgasgemisch kontrolliert (FIC05) der Probenschleife zuführt. Zum Schutz von Probenschleife, Pumpe und Analytik ist nach Verlassen der Positioniereinrichtung ein Partikelfilter (F3) in den Gasstrom geschaltet. Die Probenschleife befindet sich im beheizten Verdampferblock und ist Teil eines 4-6-Wege-Ventils (V18) das – pneumatisch geschaltet – wahlweise Produktgas durch die Probenschleife zu MS-Analytik und Pumpe (via Filtersystem F4-6 zur Kondensation und Entfernung der Wasseranteile) oder den Inhalt der Probenschleife mit Hilfe eines Helium-Trägergasstroms zur GC-Analytik spült.

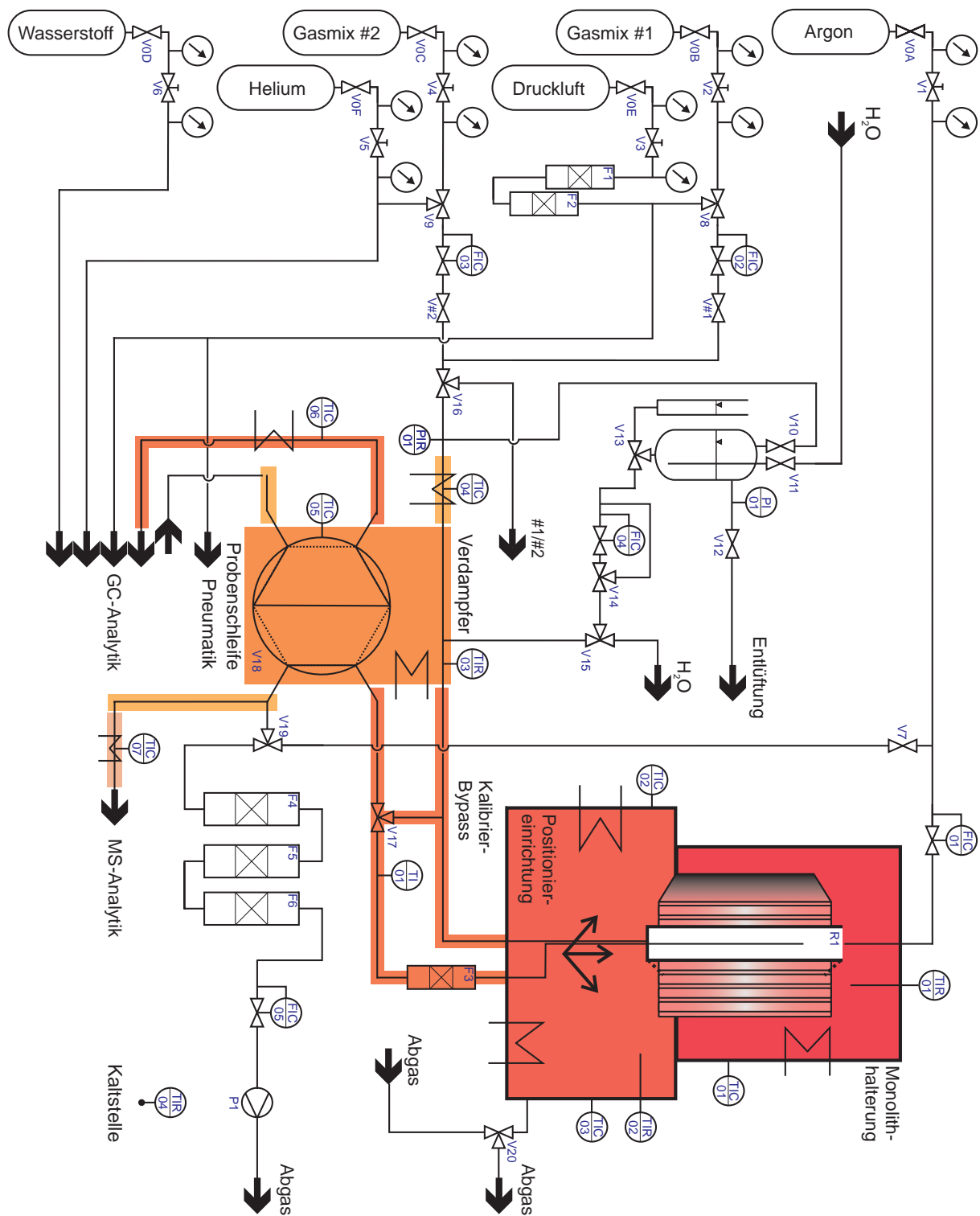


Abbildung 6.8: Aufbau der Messapparatur – zusammenhängend beheizte Bereiche sind markiert.

6.5.3 Positioniereinrichtung

6.5.3.1 Probennahmesystem

Die Positioniereinrichtung des AMTEC Sniffle SR 50.20C (Abbildung 6.9, Abbildung 6.10) operiert wie in Abschnitt 5 beschrieben. CCD-Kameras erlauben eine Kontrolle aller Bewegungen.

Das Eduktgasgemisch wird über ein flexibles Leitungssystem durch die beheizte Kammer (TIC02, TIC03, TIR02) des Positioniersystems zum SAD geleitet. Als Zuleitung findet eine 1/16“-Edelstahlleitung Anwendung, die ihre Flexibilität aus einer Vielzahl an Windungen erhält. Für die Produktgasentfernung wird auf eine gewundene 1/32“-Edelstahlleitung zurückgegriffen. Als Messkapillare zur Bewegung im Monolithkanal findet eine Titankapillare (AD: 0,75 mm) Anwendung, die neben einer hohen Korrosionsbeständigkeit über eine entsprechende Flexibilität und Deformationsstabilität verfügt. Leitungen und Messkapillare sind über eine Edelstahlklammer am Keramikarm der Sniffle-Robotik fixiert. Die Leitungsanordnung wurde so gewählt, dass sie weitgehend frei von mechanischer Belastung gehalten werden kann und Rotationen oder andere Bewegungen der Kapillare während des Screenings unterbunden werden (zum Aufbau vergleiche die schematische Abbildung 6.9 sowie Abbildung 6.10d und 6.10c). Ein kommerziell erhältlicher *make-up*-Adapter dient als unmittelbare Zuleitung des Eduktgases in den Kanaleingang. Er lagert einerseits die Edelstahlfeder zum Anpressen der PTFE-Dichtscheibe. Andererseits ermöglicht die konzentrische Einbindung der Messkapillare – welche mit einem Polyimid-Ferrule flexibel in die Zuleitung fixiert wird – diese gegen den Gasraum der Kammer abzudichten.

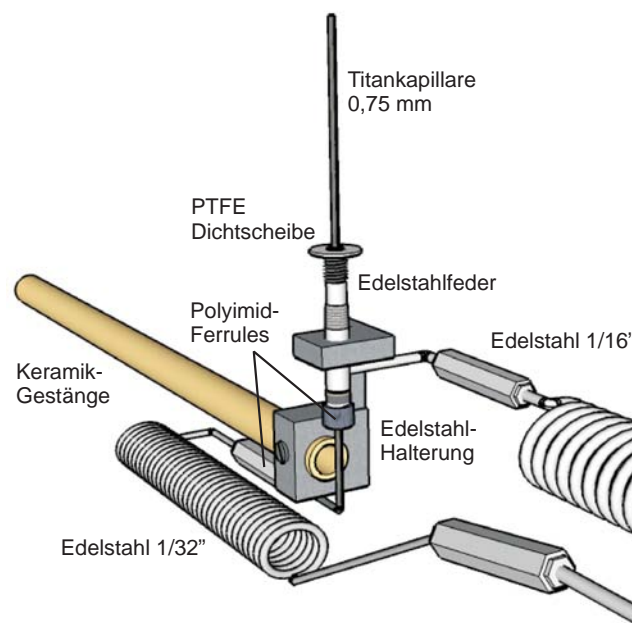
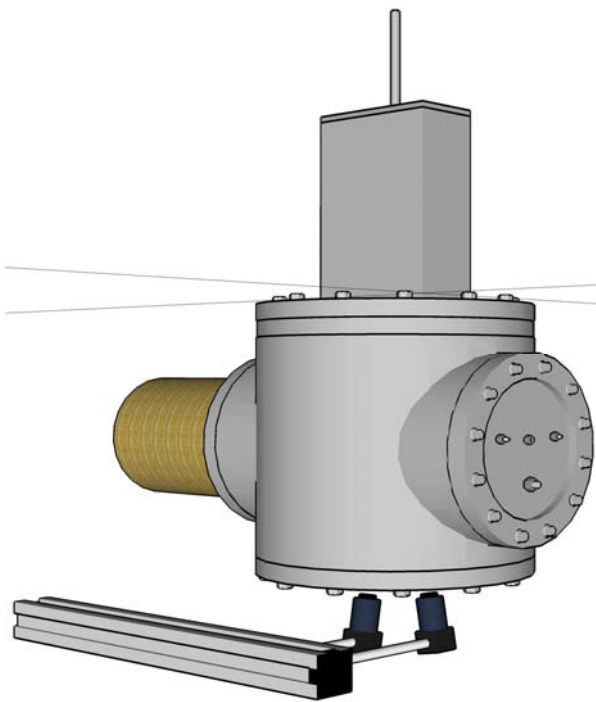
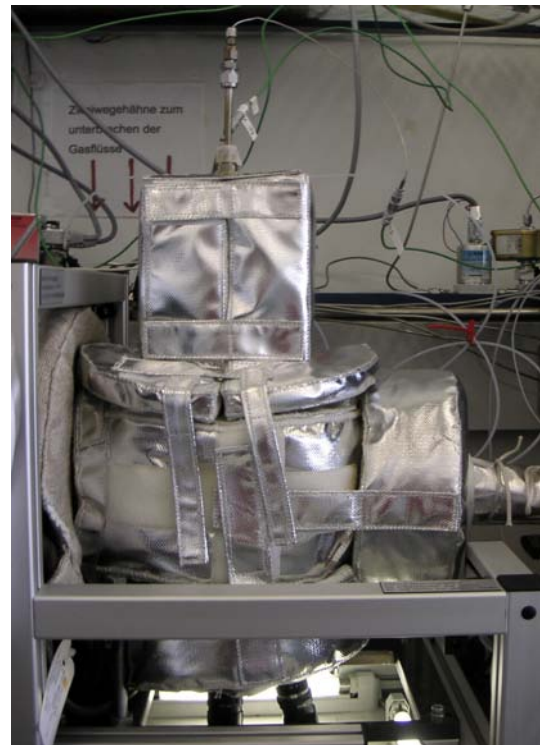


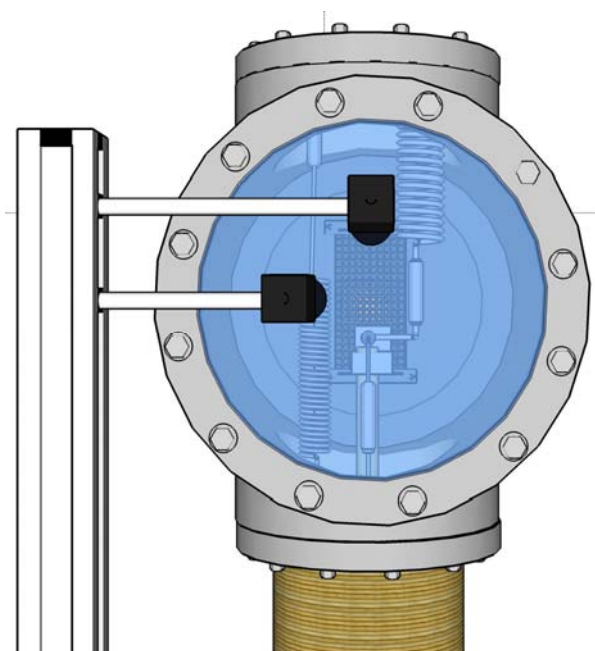
Abbildung 6.9: SAD – Zu- und Ableitungsgeometrie innerhalb der Positioniereinrichtung.



(a) Reaktoraufbau.



(b) Reaktorisolierung.



(c) Aufbau der SAD-Kammer.



(d) Ansicht des SAD.

Abbildung 6.10: Realisierung des SAD- beziehungsweise des Positioniersystems.

6.5.3.2 Leitungssystem

Zur Vermeidung von „Blindreaktionen“ durch Metallaustrag und Korrosion der Produktleitung wurden gute Erfolge mit SiO₂-ausgekleideten Leitungen erzielt. Im verwendeten Aufbau werden diese ausschließlich für die Probenschleife eingesetzt und für Zu- und Ableitung der Positioniereinrichtung neben der inerten Titankapillare konventionelle Edelstahlkapillaren verwendet.

Das Leitungssystem wurde so konzipiert, dass eine Reinigung der Leitung mit Argon (V7, V19) zwischen zwei Messzyklen ermöglicht wird, indem Stäube bei hohen Flussraten aus dem Leitungssystem ausgetragen werden. Um darüber hinaus Beeinträchtigungen während eines Messzyklus zu minimieren, dient der in die Produktgasleitung zwischen SAD und Probenschleife eingesetzte Filter (F3). Er befindet sich in einem kontrollierten Temperaturbereich unterhalb der *light-off*-Bedingungen gängiger Katalysatorsysteme. Abbildung 6.11 zeigt hierzu den erreichten Blindumsatz abhängig von der Temperatur eines über mehrere Messzyklen verwendeten Filtermaterials. Anhand dieser vorgenommenen Betrachtung wurde eine Filtertemperatur um 60°C gewählt, bei welcher einerseits nur geringe Blindumsätze zu erwarten sind, die andererseits aber ausreichend hoch ist, um eine Beeinträchtigung der Messergebnisse durch auskondensierendes Wasser zu minimieren. Ar-Reinigung und H₂O-Reinigung des Leitungssystems sowie ein Austausch des Filters erfolgen in regelmäßigen Abständen.

6.5.3.3 Reaktoreinbau, Positionierung und Heizung

Die Reaktoren der Monolithbibliothek werden in einem beheizten Block (TIC01, TIR01) oberhalb der Kammer der AMTEC-Positioniereinrichtung fixiert. Die in Abbildung 6.12 dargestellte

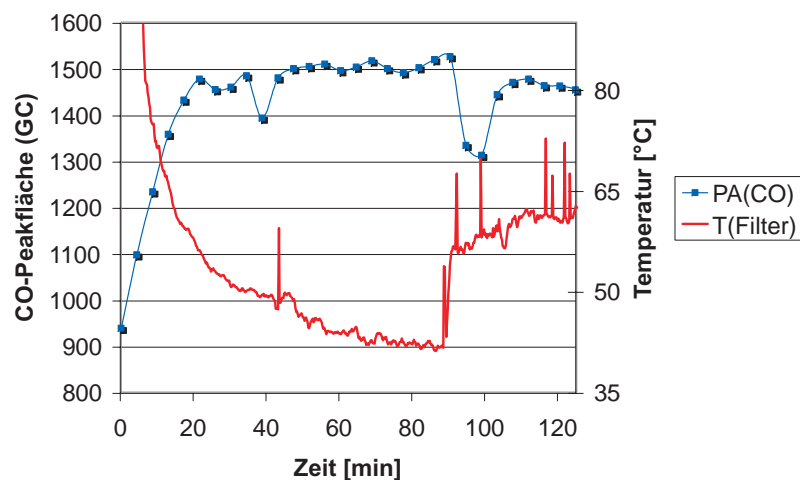
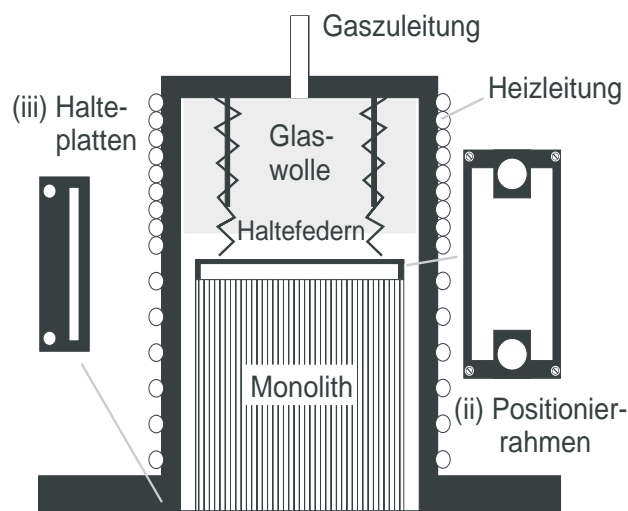
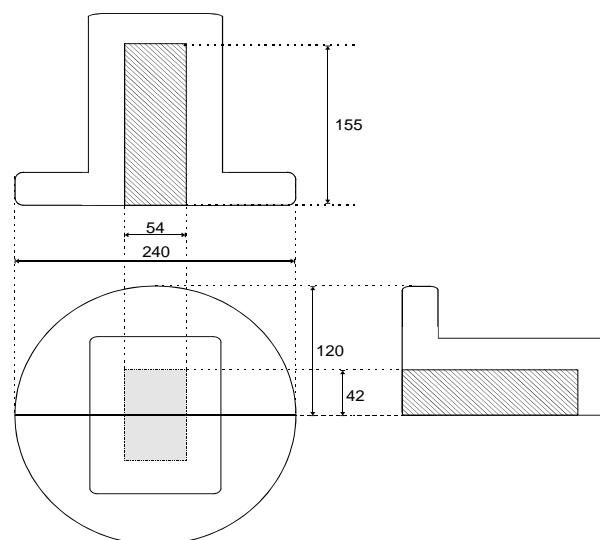


Abbildung 6.11: Korrelation von Filtertemperatur (Filterung von Partikelaustrag) und CO-Konzentration im Produktgas.

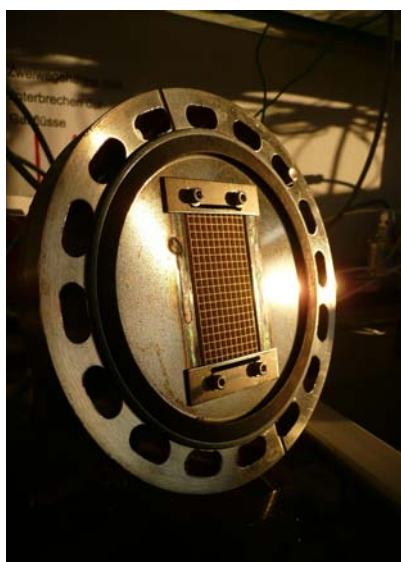


(i) Flanschsaufsatz

(a) Monolithhalterung.



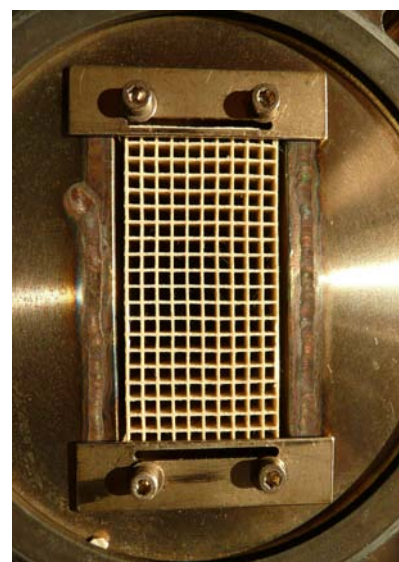
(b) Halterungsisolierung (Angaben in cm).



(c) Monolithfixierung.



(d) Monolith-Positionierahmen.



(e) Monolith-Halteplatten.

Abbildung 6.12: Aufbau der Monolithhalterung.

Geometrie garantiert neben einer stabilen Lage des Monolithen während des Screenings auch eine (gemäß Abschnitt 5) der Geometrie des Monolithen angepasste Temperierung. Der Gasraum oberhalb des Monolithen bietet eine entsprechende Wegstrecke zur uniformen Aufheizung des durch Glaswollematten diffus verteilten Argonstroms (FIC01). Das zur Temperierung verwendete, den Block umgebende Heizkabel ist hierfür entsprechend platziert, wie Abbildung 6.12a zeigt.

Zwei in den Flanschsaufsatz eingesetzte Metallholme dienen zur Führung zweier Edelstahlfedern, welche gegen den eingespannten Monolithen drücken, um ihm Flexibilität und einen kontrollierten Widerstand gegenüber dem SAD zu verleihen. Einer Veränderung der Monolith-

position gegenüber dem SAD während eines Messzyklus wird auf diese Weise entgegengewirkt. Um dabei eine Störung eines uniformen Argonflusses durch ein Verschließen der zu messenden Kanäle zu verhindern, wurde ein Edelstahlrahmen (Abbildung 6.12d) konstruiert, der den Druck der Feder auf den Monolithen überträgt, aber nur auf den ungenutzten äußeren vier Eckkanälen des Monolithen aufliegt. Die Edelstahl-Halteplatten (Abbildung 6.12e) auf der Unterseite des Monolithen wurden mit einem Schlitz versehen, der in gleicher Weise den ungehinderten Austritt des Argongasstroms auch durch die äußeren Kanäle erlaubt.

Eine zweiteilige Isolierhaube wurde angefertigt (Abbildung 6.12b, Auslegung bis 500°C), die eine einfache Montage und Demontage der Monolithhalterung zum Ein- und Ausbau der Monolithbibliotheken erlaubt.

6.5.3.4 Temperaturprofile

In Anbetracht der Temperatursensitivität der zu untersuchenden Testreaktion musste eine uniforme Wärmetönung aller Monolithkanäle bei Messbeginn erzielt werden. Die Temperatur des Monolithreaktors wird – wie in Abschnitt 5.5 beschrieben – durch die Temperatur des Argonflusses vorgegeben, mit dem der Wabenkörper angeströmt wird. Ein oberhalb der Reaktormatrix positioniertes Thermoelement (TIR01) dient der Kontrolle.

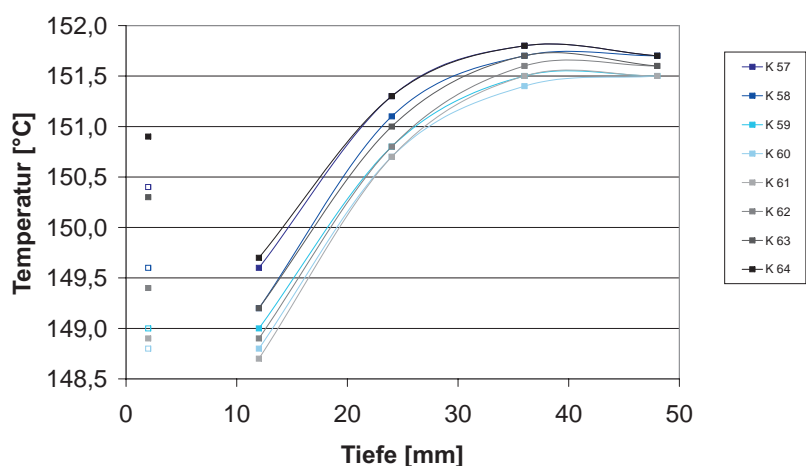
Das Temperaturprofil über die Reaktormatrix kann gemäß dem beschriebenen Aufbau über die Temperatur von Monolithhalterung (TIC01) und Positioniereinrichtung (TIC02, TIC03) sowie über die Strömungseinstellungen des Argonstroms (FIC01) beeinflusst werden. Anhand dieser Stellgrößen erfolgte die Optimierung des Temperaturprofils über den Wabenkörper, aufbauend auf der hierfür konzipierten, vorangehend beschriebenen Halterungsgeometrie.

Zur Beurteilung der Vergleichbarkeit der Reaktorkanäle waren dreidimensionale Profile über die Matrix zu betrachten. In hierfür durchgeführten Evaluierungsstudien konnten Temperatureinstellungen⁸ ermittelt werden, aus denen die in Abbildung 6.13 und 6.14 exemplarisch für den Messpunkt $T_1 = 150^\circ\text{C}$ dargestellten Temperaturprofile hervorgehen.⁹

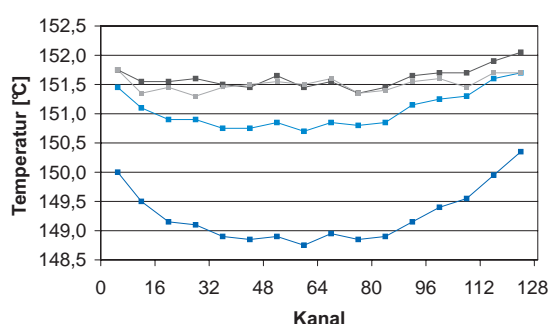
Im Vergleich zu den von *Lucas et al.*^[2] publizierten Temperaturprofilen (vergleiche Abbildung 5.13) erfolgt eine einheitlichere Tönung mit deutlich verringerten Temperaturgradienten

⁸ Die für die Messbedingungen benötigten Einstellungen können exemplarisch Anhang F.5.5 entnommen werden. Zu den vorgenommenen Anpassungen des Argonstroms siehe ergänzend Anhang F.5.1, Abbildung F.9 und F.10.

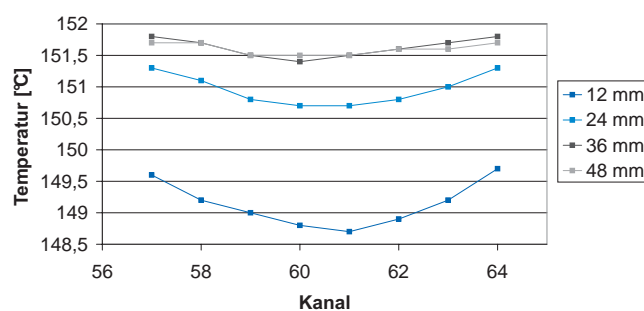
⁹ Unter analogen Einstellungen einer Messung bei 150°C wird das 3D-Temperaturprofil über einen unbeschichteten Monolithen ermittelt, indem – anstelle der Messkapillare – ein Thermoelement in die Positionierrobotik eingebaut und jeder der 128 nutzbaren Kanäle des Monolithen in 2 mm, 12 mm, 24 mm, 36 mm und 48 mm Eindringtiefe angefahren und die sich einstellende Temperatur der Gasphase detektiert wird.



(a) Temperaturprofil, Kanäle K57-64, Kanalspalte 8.



(b) Temperaturprofil, Kanalreihe 4 und 5.

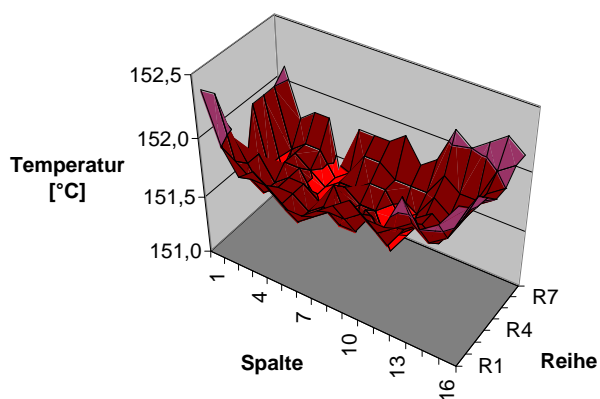


(c) Temperaturprofil, Kanalspalte 8.

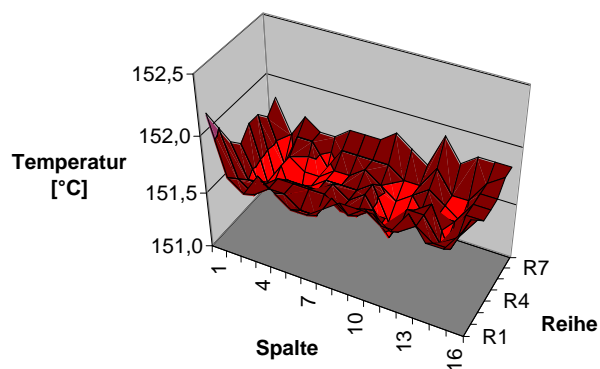
Abbildung 6.13: Temperaturprofile über zentrale Kanalreihen und -spalten eines unbeschichteten Wabenkörpers, Vorgabe: Messpunkt $T_1 = 150^\circ\text{C}$.

sowohl über die Reaktormatrix als auch entlang der einzelnen Kanäle. Lässt man die Ergebnisse für eine Messtiefe von 2 mm an der Grenze zwischen Kammer und Monolith außer Acht (es zeigen sich hier Auswirkungen von Strömungen in der Kammer, welche bei verschlossenem Kanal nicht detektierbar sind), wurde im Mittel über alle Messpunkte eine Temperatur von $151,0^\circ\text{C}$ bei einer Standardabweichung von $0,9\text{ K}$ erhalten. Über einen mittleren Kanal variierte die Temperatur um maximal $2,7\text{ K}$. Standardabweichungen um die in Abbildung 6.14 gezeigten Flächenprofile betragen bei einer Messtiefe von 12 mm $0,55\text{ K}$ (Mittelwert $149,5^\circ\text{C}$), bei 24 mm $0,37\text{ K}$ (Mittelwert $151,2^\circ\text{C}$), bei 36 mm $0,24\text{ K}$ (Mittelwert $151,7^\circ\text{C}$) und bei der Messtiefe der Probenentnahme $0,16\text{ K}$ (Mittelwert $151,6^\circ\text{C}$).

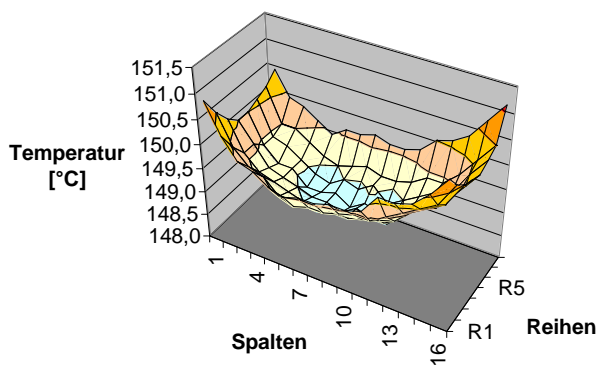
Im Mittel wurde über alle Messpunkte eine durchschnittliche Temperaturverteilung gemäß Abbildung 6.15a erhalten. Bei Messung der Kanäle unter gegenläufiger Prüfgasdurchströmung (auch hier in unbeschichteten Leermolithen – folglich ohne Einflüsse durch Reaktionsexothermie) wurde das Temperaturprofil zugunsten einer nahezu uniformen Verteilung verschoben (Abbildung 6.15b).



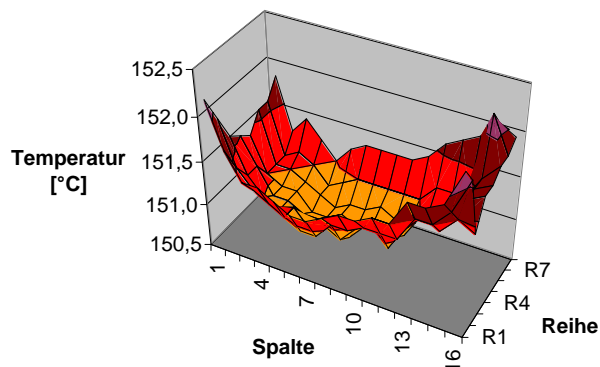
(a) Temperaturprofil, Tiefe 36 mm.



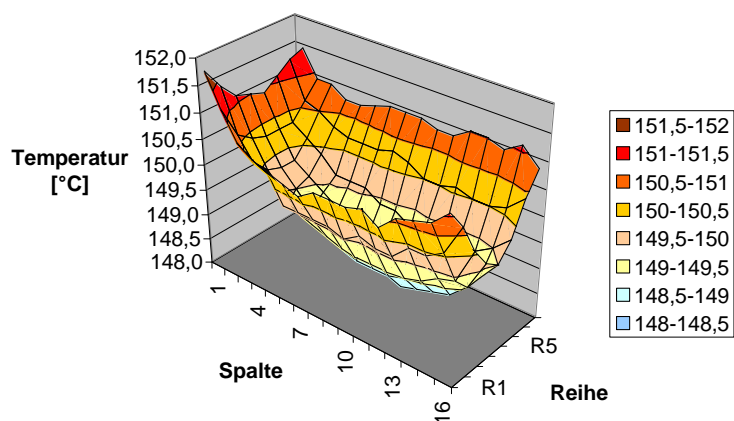
(b) Temperaturprofil, Tiefe 48 mm.



(c) Temperaturprofil, Tiefe 12 mm.

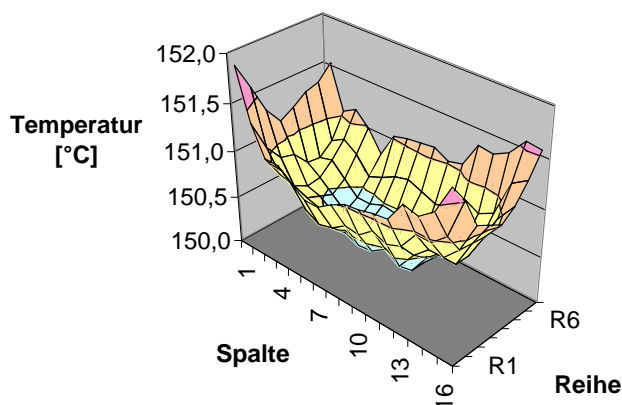


(d) Temperaturprofil, Tiefe 24 mm.

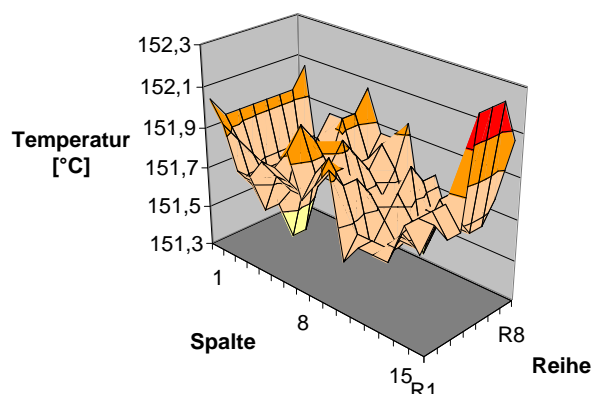


(e) Temperaturprofil, Tiefe 2 mm.

Abbildung 6.14: Optimierte Temperaturprofile, unbeschichteter Wabenkörper, 150°C, Kapillareindringtiefe: 2 mm bis 48 mm.



(a) Optimiertes Temperaturprofil im Mittel über den Monolithen.



(b) Temperaturprofil bei Reaktionsbedingungen, Mess-tiefe 48 mm.

Abbildung 6.15: Temperaturprofil eines Leermolithen bei optimierten Temperatureinstellungen, 150°C.



Abbildung 6.16: Integration des AMTEC Sniffle SR 50.20C in einen Messstand mit GC- (rechts unten) und MS-Analytik (rechts oben).

6.5.4 Analytik

Zur quantitativen Analyse der Reaktionsprodukte stehen MS und GC zur Verfügung (Abbildung 6.16). Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer (QMS, Omnistar™, Pfeiffer Vacuum Technology AG) entfernt kontinuierlich einen Produktgasanteil über eine beheizte Proben-nahmekapillare (TIC07) aus dem zur Pumpe geleiteten Abgasstrom. Es hat die beschriebene

Kontrollfunktion und wurde entsprechend zur Visualisierung von Trends und Fehlern des Messzyklus herangezogen. Informationen zur Kalibrierung des MS können Anhang F.4.2 entnommen werden.¹⁰

Die Analyse der relevanten Zielkomponenten CO und HC (im Eduktgas repräsentiert durch Propen) erfolgte über Gaschromatographie. Ein Schema der GC-Analytik (Gaschromatograph: HP 5890 Series II Plus, Hewlett Packard) ist in Abbildung F.5, Anhang F.3 gegeben.

Mit Erreichen eines stationären Zustands im Monolithkanal und einem Durchspülen der Probenschleife für die entsprechende Zeit (*load*) erfolgt die Schaltung des Multiportventils V18. Das mit der resultierenden Produktgaszusammensetzung beladene Volumen der Probenschleife wird über den Helium-Trägergasstrom auf die Trennsäule aufgegeben (*inject*). Die Trennung in die einzelnen Fraktionen erfolgt über eine GS-Q Kapillarsäule (J&W Scientific, f.s., offenkettiges Divinyl-Homopolymer, ID 0,53 mm, Länge 30 m). Die anschließende quantitative Umsetzung aller C-haltigen Fraktionen zu Methan über einem *iw.*-Katalysator aus 5 Gew.-% Ru/Al₂O₃ (*methanizer*, circa 1 g Katalysator) erlaubt die direkt vergleichbare Detektion der Anteile an CO, CO₂ und HC bei Verwendung eines FID.^[277] Die Standardeinstellungen von Gaschromatograph, *methanizer* und Detektor sind exemplarisch Anhang F.5.3 zu entnehmen. Sie wurden gewählt, um optimale Trennleistung bei geringer Analysenzeit und gerin-

¹⁰ Eine Dokumentation zur Einstellung des Massenspektrometers kann exemplarisch Anhang F.5.4.1 entnommen werden. Zur generellen Aussagekraft der MS-Analytik siehe Anhang F.5.4.2.

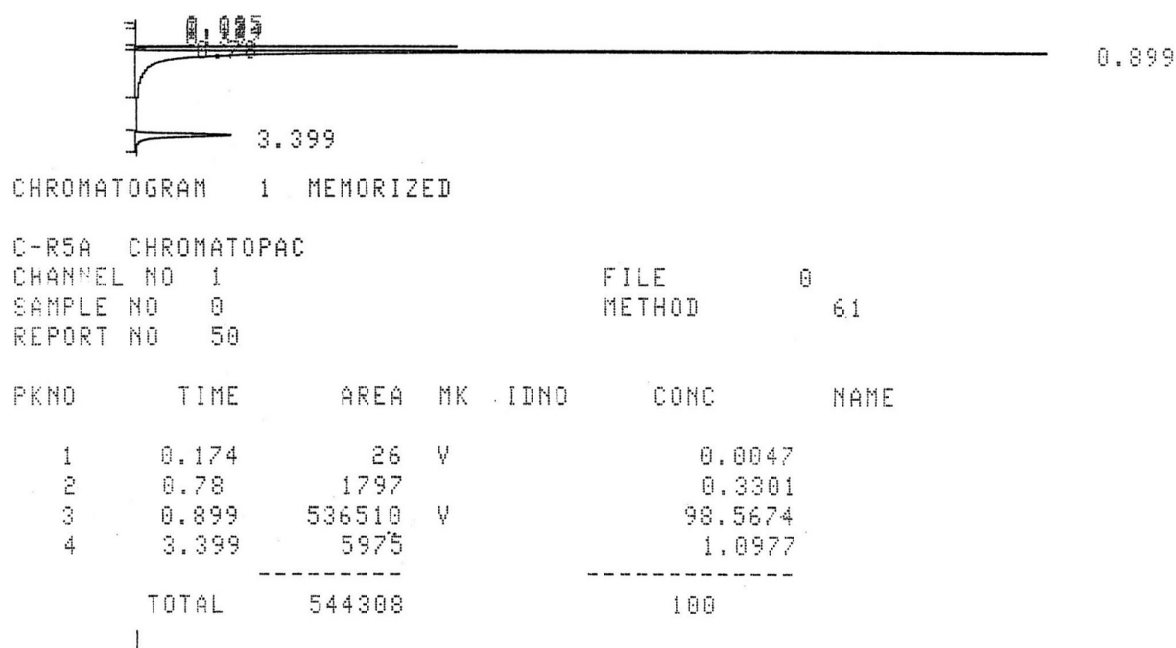


Abbildung 6.17: Exemplarisches Chromatogramm der GC-Auswertung für die eingesetzten Prüfgaskomponenten CO (2), CO₂ (3), C₃H₆ (4) (uncharakterisierte Verunreinigungen (1)).

gem Trägergasverbrauch zu gewährleisten. Abbildung 6.17 zeigt ein Beispiel eines Chromatogramms für die eingesetzten Prüfgaskomponenten. Mit einer Retentionszeit des Propens von etwa 3,5 min und dargestellter Peakbreite wird die Dauer eines Analysezyklus auf mindestens 4 min zuzüglich der Injektionszeit limitiert.

6.6 Messbedingungen

6.6.1 Reaktordimension

Als Wegdifferenz zwischen Gasauslass (Dichtscheibe, *make-up*-Adapter) und der Kapillarspitze werden 48 mm eingestellt. So sind die effektiv zu betrachtenden Reaktordimensionen mit der offenen Kanalfläche von 2,5 mm x 2,5 mm und dieser Tiefe vorgegeben. Das Reaktorvolumen beträgt 270 μl (errechnet aus 300 μl Kanalvolumen über diese Distanz abzüglich eines Kapillarovolumens von 30 μl).

In Tabelle 6.8 sind die Katalysatormengen pro Kanal und pro Reaktorvolumen angegeben.

6.6.2 Testgas und Gasraumgeschwindigkeit

Zur Messung wurde ein Testgasgemisch gemäß den Vorgaben in Tabelle 6.9 verwendet. Es wurde aus den in Abschnitt 6.5.2 beschriebenen Prüfgasgemischen #1 und #2 sowie aus über den Verdampfer¹¹ zugeführtem Wasser gemischt. Die Prüfgaskomponenten wurden mit Volumenströmen von 90 ml/min (FlC 02, Gasmix #1), 60 ml/min (FlC 03, Gasmix #2) und 0,8 ml/min (FlC 04, Wasser #W, flüssig) dosiert und zusammengeführt. Die resultierende Gesamtströmungsgeschwindigkeit bei Reaktionsbedingungen betrug 167 ml/min, woraus unter Berücksichtigung der im Kanal liegenden Messkapillare eine Normgasraumgeschwindigkeit beziehungsweise eine VVH von rund 37 000 h⁻¹ zu betrachten war (unter Betriebsbedingungen bei T_1 und T_2) ergaben sich VVHs von 57 500 h⁻¹ und 68 500 h⁻¹). Dem Testgas kann ein theoreti-

¹¹ In Abhängigkeit der zu dosierenden Wassermenge ist die Verdampferleistung beziehungsweise die vorzugebende Verdampfertemperatur anzupassen – siehe Anhang F.5.2.

Tabelle 6.8: Katalysatormengen bei einer Reaktordimension von 2,5 mm x 2,5 mm x 48 mm.

Gehalt [Gew.-%]	Element [mg/Kanal]	Katalysator [mg/Kanal]	Element [mg/Reaktor]	Katalysator [mg/Reaktor]
0	0,00	70,88	0,00	45,36
0,2	0,14	71,02	0,09	45,45
1,0	0,72	71,59	0,46	45,82
2,4	1,74	72,62	1,12	46,48

Tabelle 6.9: Zusammensetzung des eingesetzten Prüfgases (gegenüber Prüfgaszusammensetzungen der Literatur sowie einer exemplarischen Zusammensetzung von Dieselabgas).

Komponente		Prüfgas	Morlang et al. ^[223]	Dieselabgas ^[194]
Kohlenmonoxid 4.7	[ppm]	347	350	300 bis 1200
Wasserstoff 3.0	[ppm]	113	116	
Propylen 2.5	[ppm]	380	270	50 bis 330
Stickstoffmonoxid 2.5	[ppm]	275	270	350 bis 1000
Stickstoffdioxid	[ppm]	3	0	
Schwefeldioxid	[ppm]	0	20	20
Sauerstoff 4,5	[%]	6,0	6,0	10 bis 15
Kohlendioxid 4.8	[%]	10,5	10,7	7
Wasser, 18 MΩ	[%]	10,1	10,0	1,4 bis 7
Helium 4.6		Balance	0,0	0,0
Stickstoff	[%]	0,0	Balance	Balance
VVH	[h ⁻¹]	37 000	n.n.	30 000 bis 100 000

scher Wert von $\lambda = 1,3$ beziehungsweise ein theoretisches A/F-Verhältnis von 19,5 zugewiesen werden.

Abbildung 6.18 ist die resultierende Zeit zum Erreichen eines stationären Zustands im Monolithkanal bei den eingestellten Bedingungen zu entnehmen. Wie hier exemplarisch für die Umsetzung der Testgaskomponente HC an einem Pt/Al₂O₃-Katalysator bei Messpunkt $T_1 = 150^\circ\text{C}$ dargestellt, wird im Produktgasgemisch eine stabile HC-Konzentration bereits nach weniger als vier Minuten erreicht, so dass in Anbetracht der benötigten Analysenzeiten (vergleiche Abbildung 6.17) keine weitere zeitliche Limitierung einer Messung erforderlich war.

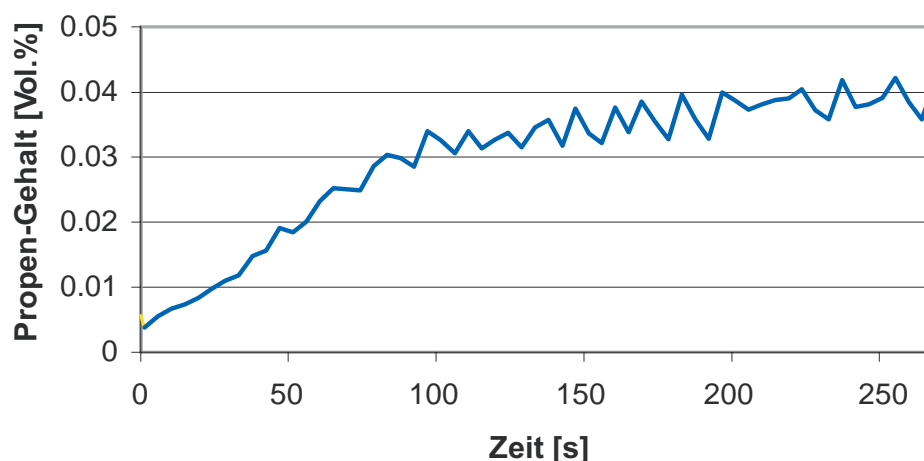


Abbildung 6.18: Propen-Gehalt in Abhängigkeit der *time-on-stream* für einen Kanal eines mit 1 Gew.-% Pt/Al₂O₃ beschichteten Monolithen.

6.6.3 Standardisierte Messbedingungen

Zusammenfassend ermöglichte der angepasste Aufbau mit den aus den beschriebenen Studien resultierenden optimierten Geräteeinstellungen einen langfristig stabilen Betrieb der Anlage, welcher die Voraussetzung für vergleichbare Messergebnisse über den Zeitraum der Evaluierungsstudie darstellt.

Zur Dokumentation – etwa bei erfolgenden Material- und Geräteänderungen oder Rekalibrierungen – wurden jeder einzelnen Messung die aktuellen Messbedingungen für den jeweiligen Messpunkt (150°C, 230°C) zugeordnet. In Anhang F.5.5 ist je ein Anwendungsbeispiel für die Dokumentation der Einstellungsdaten aufgeführt. Für die einzelnen Parametergruppen, wie etwa die Testgaszusammensetzung oder die Geräteeinstellungen von Positioniereinrichtung und Analytik, wurden Laufnummern vergeben, die die jeweiligen Datensätze den Messergebnissen zuweisen.

6.7 Steuerungssoftware

6.8 Steuerung der Positioniereinrichtung

Zur unmittelbaren Steuerung des SAD diente die dem AMTEC Sniffle SR50.20 zugehörige Steuerungssoftware AMTEC SampleRobot 2.0. Ihre Benutzeroberfläche und Bedienung wird in Anhang F.4.1.1, Abbildung F.6 vorgestellt. Hierüber wird die von der Robotik auszuführende Messsequenz vorgegeben und den geometrischen Daten des Wabenkörpers angepasst, wie ebenfalls in Anhang F.4.1.1 beschrieben.

6.9 Datenaufnahme

Die Koordination von Positioniersoftware, Injektionsventil (GC-Analytik) und Datenaufnahme erfolgte über die für diesen Zweck entwickelte PC-Software ACA Position Multibatch 2.0 (im Folgenden, kurz: *Position*), deren Benutzeroberfläche in Anhang F.4.1.2, Abbildung F.7 gezeigt ist.

Wie dort Abbildung F.7a zu entnehmen, ermöglicht die auf MS-VBA[™] basierende Steuerungssoftware die konzertierte Visualisierung der prozessrelevanten Bedingungen. Über die Dauer der Datenaufzeichnung können der jeweilige zeitabhängige Verlauf von Temperatur und Druck über Positioniereinrichtung (TIC02, TIC03), Reaktor (TIR01) und Leitungssystem (TIC05, PIR01) sowie der Massendurchfluss der Edukt- und Produktgasgemische (FIC02, FIC03, FIC04, FIC05) eingesehen werden.

Zentrales Element der Software ist jedoch die in Ventilsteuerung. Über die Vorgabe für Loadzeit und Injektzeit werden der Zeitrahmen zur Beladung der Probenschleife mit Produktgas sowie die Aufgabadauer des Probenschleifenvolumens auf die GC-Säule definiert (vergleiche Anhang F.4.1.2, Abbildung F.7c). Nach Ablauf der Beladungsphase wird die Schaltung des pneumatisch gesteuerten 3-2-Wege-Ventils ausgelöst. Gleichzeitig erfolgt über die Ansteuerung des Positioniersystems die Initiierung des nächsten Messabschnitts – wie ein Kanalwechsel des SAD – entsprechend dem vorgelegten Messprotokoll. Es wird die Datenaufnahme des der GC-Analytik eingesetzten Integrators ausgelöst. Analog der Beladungsphase erfolgt nach einer hier separat definierten Zeitspanne die Analyse des erhaltenen Chromatogramms (Dauer etwa 30 Sekunden) und die Übertragung der Analysendaten zur Datenaufnahme über *Position*.

Die Vorgabe der Zyklenzahl entspricht dabei der Anzahl an Messungen, die über eine Monolithbibliothek erfolgen sollen. Über die einzutragende Startzeit ist zudem ein Beginn des Messzyklus nach einer definierten Wartezeit, wie etwa einer Aufheizphase, möglich.

Zur Auswertung gehen zwei CSV-Dateien hervor, wobei eine die zeitabhängig aufgezeichneten Prozessvariablen, eine weitere die pro Zyklus resultierenden Peakflächeninformationen entsprechend Abbildung 6.17 enthält. In einer weiteren Datei werden die von *Position* unabhängig aufgezeichneten Daten der MS-Analytik erhalten. Die kontinuierliche Datenaufnahme kann so – wie beschrieben – zur unabhängigen Kontrolle der Messqualität dienen.

6.9.1 Kanalverteilung - *Intelligent Design*

Die Katalysatorverteilung des Doppelten Schneckenmusters (DSM) wurde entwickelt, um qualitativ bewertbare und so vergleichbare Ergebnisse einer Bibliothek zu erhalten (siehe Abschnitt 5.6), wobei ein Einfluss geometrischer Effekte minimiert wird. Das eingesetzte DSM31 (Abbildung 5.15) bietet mit einer Verteilung von 31 Katalysatoren und vier Blindkanälen über

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0a	26a	27a	28a	29a	30a	31a	20a	7a	6a	5a	4a	3a	2a	1a	0b
2	25a	21a	22a	23a	24a	25b	26b	19a	8a	11a	10a	9a	8b	7b	6b	13a
3	24b	20b	7c	8c	9b	10b	27b	18a	9c	12a	25c	24c	23b	22b	5b	14a
4	23c	19b	6c	1b	2b	11b	28b	17a	10c	13b	26c	31b	30b	21b	4b	15a
5	22c	18b	5c	4c	3b	12b	29b	16a	11c	14b	27c	28c	29c	20c	3c	16b
6	21c	17b	16c	15b	14c	13c	30c	15c	12c	15d	16d	17c	18c	19c	2c	17d
7	6d	5d	4d	3d	2d	1c	31c	14d	26d	27d	28d	29d	30d	31d	1d	18d
8	0c	7d	8d	9d	10d	11d	12d	13d	25d	24d	23d	22d	21d	20d	19d	0d

(a) Geometrie DSM31

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	19	18	17	16	15	14	13	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	20	40	39	38	37	36	35	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	21	41	54	53	52	51	34	12
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	22	42	55	60	59	50	33	11
5	37	17	4	3	2	11	28	51	23	43	56	57	58	49	32	10
6	36	16	15	14	13	12	29	52	24	44	45	46	47	48	31	9
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	25	26	27	28	29	30	#c	8
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	1	2	3	4	5	6	7	*d

(b) Angepasste Geometrie DSM60

Abbildung 6.19: Geometrien eines doppelten Schneckenmusters: Vierfach- und Doppelverteilung der zu untersuchenden Katalysatoren.

die Reaktormatrix allerdings nur eine vergleichsweise geringe Ausnutzung der insgesamt 128 zur Verfügung stehenden individuellen Kanäle. In Anbetracht des geplanten Screenings einer Folge von Katalysatorgenerationen musste der Durchsatz beziehungsweise die Kapazität pro Monolithbibliothek erhöht werden, um ihren Einsatz mit hohen Populationsgrößen zeit- und materialeffizient verbinden zu können.

Aufbauend auf dem Prinzip des von *Lucas et al.* entwickelten Designs war der Studie eine Katalysatorverteilung zugrundezulegen, die bei Erhalt der in Abschnitt 5.6 beschriebenen Vorteile die Verteilung einer größeren Anzahl an Katalysatoren über die Matrix erlaubt.

Das für die Studie ausgewählte Design DSM60¹² (Abbildung 6.19) ermöglicht, durch Verzicht auf die Verteilung von vier Redundanzen zugunsten einer Doppelbelegung eines Katalysators, nun bis zu 60 Katalysatoren pro Monolith zu untersuchen. Um Einbußen bei der Bewertung der Messung bezüglich Fehlereinfluss und geometrischer Effekte zu minimieren, wurden – neben dem Erhalt der vier Blindkanäle – vier über die Reaktormatrix verteilte Kanäle mit einem Referenzkatalysator vorgesehen. Wird dieser für alle Bibliotheken identisch gewählt, so sind die Katalysatoren der Bibliothek in Bezug auf die für den Wabenkörper erhaltenen Referenzergebnisse indirekt vergleichbar beziehungsweise können auf den Referenzumsatz normiert werden.

Mit DSM60 wurden in Anbetracht der designierten Populationsgröße von 480 individuellen Katalysatoren jeweils acht Bibliotheken zu einer Generation zusammengefasst.

6.9.2 Messung, Analyse und Auswertung

6.9.2.1 Messzyklen

Zur experimentellen Bestimmung der Katalysatorgüte wurden zwei Messungen einer Bibliothek bei den zugehörigen Vorgaben der Messpunkte T_1 und T_2 durchgeführt.¹³ Nach Einbau und Anpassung des Monolithlayouts, Vorgabe der Messbedingungen und dem Erreichen stabiler Betriebsbedingungen (Temperatur, Fluss) wurde die Messung manuell durch Initiierung von Datenaufnahme und Positionierprotokoll gestartet.

¹² Die Gründe zur Auswahl der in Abbildung 6.19 dargestellten relativen Orientierung der Schneckenmuster und eine Bewertung des DSM60 im Vergleich zum validierten DSM31 wird detailliert in Anhang D.6 beschrieben.

¹³ Die Dokumentation der Messeinstellungen kann exemplarisch Anhang E.5.5 entnommen werden. Je Messung wurde dokumentiert: Versuch, Dateiname V-#.dat, Startdatum, Startuhrzeit, Phase P, Generation G, Set S (Bibliothek), Monolith-Laufnummer, Monolith-Temperatur [°C] (Vorgabe), Wiederholung, Gasmix #1 (Laufnummer), Gasmix #2 (Laufnummer), Wasser (Laufnummer), Messeinstellung (Laufnummer), GC/MS-Einstellung (Laufnummer), CO-Peak (max), CO-Peak (min), Zyklen, Ziele, Änderungen/Abweichungen, Probleme/Fehler, weitere Kommentare.

Eine Messung bestand aus 150 Messzyklen, die der Ventilsteuerung über *Position* vorgegeben wurden. Das Positionierskript der SAD-Steuerungssoftware definierte jeweils die einmalige Messung der 128 Kanäle der Reaktormatrix gemäß der in Abbildung 5.16 dargestellten Reihenfolge. Zudem wurde die Aufnahme von 22 Messpunkten in einem Blindkanal außerhalb der Matrix festgelegt, die sich auf zehn Zyklen vor Beginn und zwölf Messungen nach Abschluss der Messungen verteilen.

Mit einer Beladungsphase von vier Minuten und einer Injektzeit von 30 Sekunden wurde den Reaktionsbedingungen (vergleiche Abbildung 6.18) und der für die GC-Analytik benötigten Zeitspanne Rechnung getragen. Unter Nichtbetrachtung erforderlicher Start- oder Aufheizzeiten belief sich die vollständige Messung einer Monolithbibliothek auf 11,25 Stunden.

6.9.2.2 Umsatzberechnung

Zur Auswertung wurden die kohlenstoffhaltigen Komponenten des Produktgases betrachtet. In signifikanter Konzentration wurden CO₂ sowie nicht umgesetztes CO und HC detektiert. Über die Peakflächen der aus den 150 Messzyklen resultierenden GC-Analysen konnten die jeweiligen Anteile erhalten werden (vergleiche Abbildung 6.17).

Aus Zyklen über beschichtete, aber unbehandelte Kanäle – den im DSM60 integrierten vier Blindkanälen sowie den in 22 Zyklen vor und nach Messung betrachteten Randkanal – ging der je Messung zu berücksichtigende Blindumsatz an CO und HC hervor. In Bezug auf die hierfür erhaltenen Peakflächenanteile wurden die in den einzelnen Kanälen erzielten Umsätze an CO und HC ermittelt.¹⁴

Bei Vorlage der Informationen über Katalysatorpositionen und -bezeichnungen einer Bibliothek erlaubten in MS-Excel[™] erstellte Auswertungsformblätter die unmittelbare Ermittlung und Zuordnung der Umsatzdaten, ausgehend von den über *Position* aufgezeichneten Versuchsdaten. Für die vier redundanten Referenzkatalysatoren und die 60 doppelt verteilten Katalysatoren wurden der im Mittel erzielte Umsatz und die aus der Abweichung der individuellen Messergebnisse resultierende Standardabweichung ermittelt. Die ausgewerteten Resultate einer Beispiellbibliothek der Studie sind in Abbildung 6.20 und 6.21 für die beiden Messpunkte dargestellt.

¹⁴ Beispiel Anteil N_{CO} : $N_{CO} = 100 \cdot PA_{CO} / (PA_{CO} + PA_{CO2} + PA_{HC})$, Umsatz X_{CO} : $X_{CO} = 100 \cdot (BA_{CO} - N_{CO}) / BA_{CO}$ mit Blindanteil BA_{CO} .

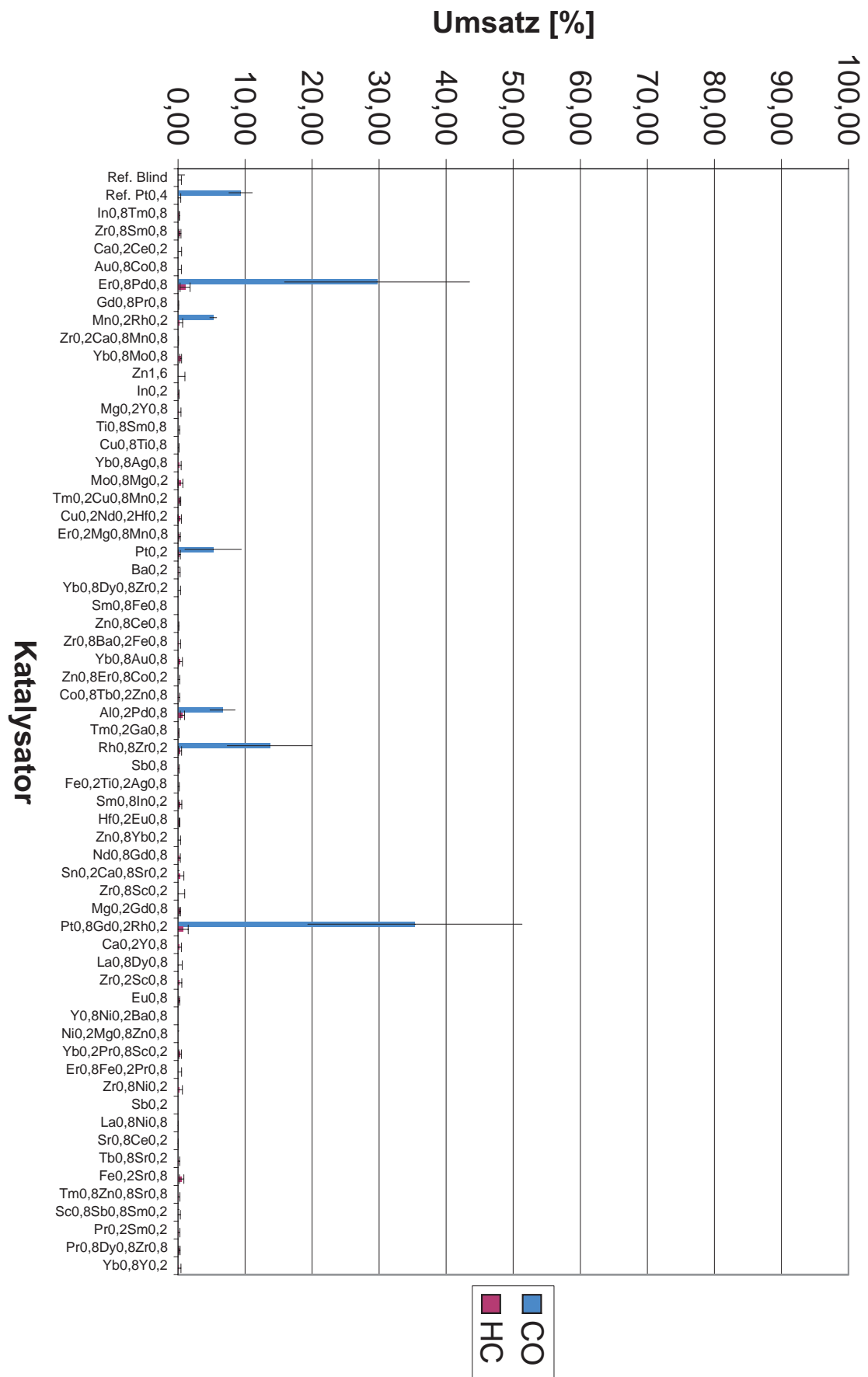


Abbildung 6.20: Standardauswertung der Beispielbibliothek P202G1S2, Monolith 28a, Standardmessbedingungen für T_1 (vergleiche Anhang F.5).

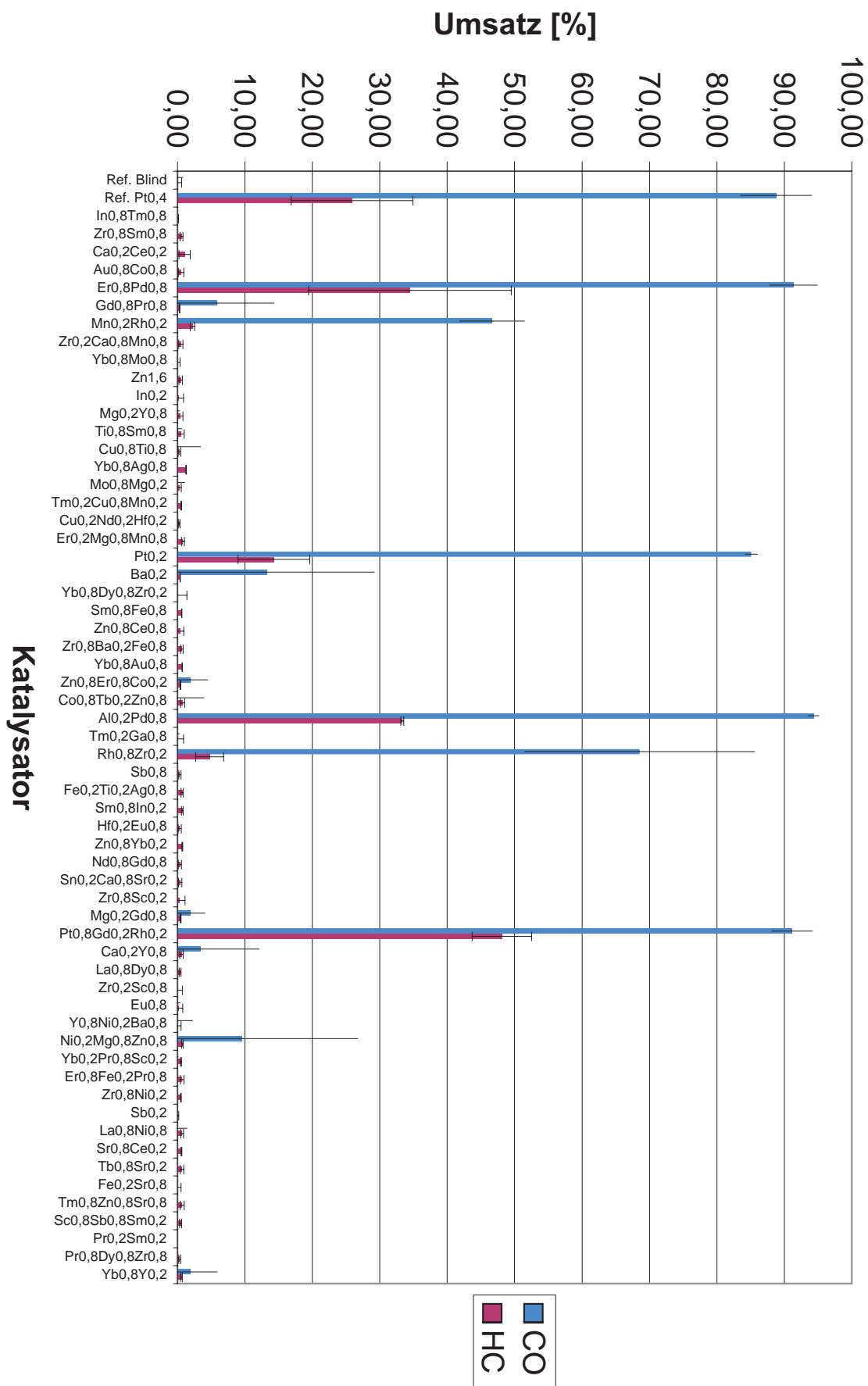
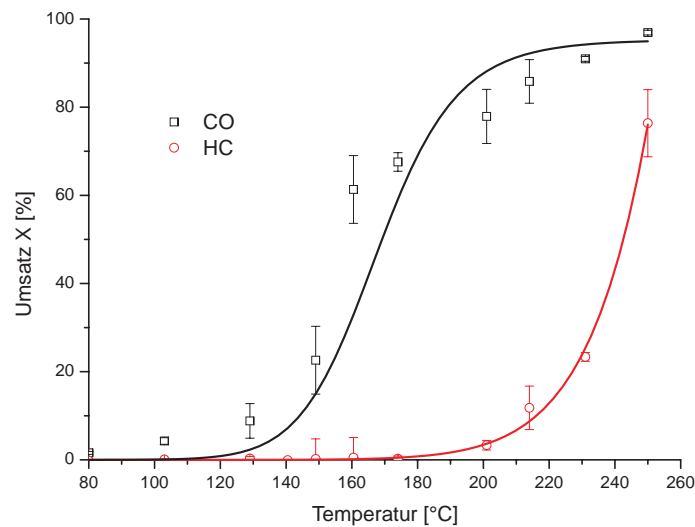


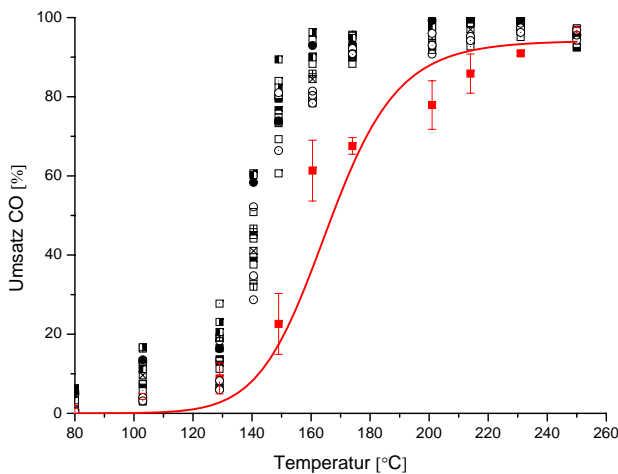
Abbildung 6.21: Standardauswertung der Beispielbibliothek P202G1S2, Monolith 28a, Standardmessbedingungen für T_2 (vergleiche Anhang F.5).

6.9.2.3 Referenzkatalysator

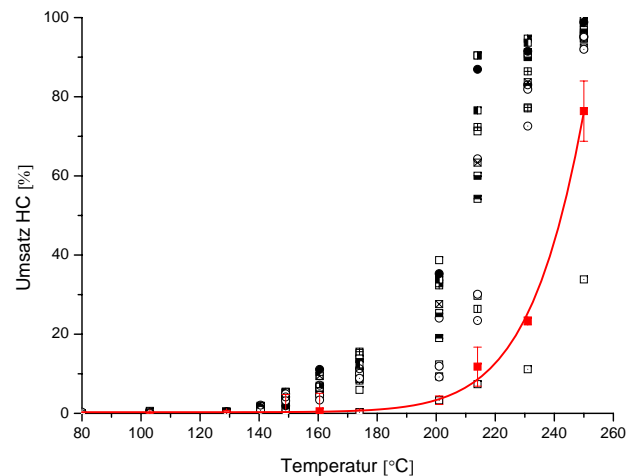
Als Referenzkatalysator wurde 0,4 Gew.-% Pt/Al₂O₃ betrachtet. Mit einem reinen Pt/Al₂O₃-Katalysator wurde ein Referenzsystem gewählt, dessen Aktivität und Verhalten aus vorangehenden Studien bekannt waren (vergleiche Abschnitt 5.7). Die Wahl eines Pt-Gehalts von 0,4 Gew.-% beruht auf dessen Aktivität bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Temperaturstufen. 0,4 Gew.-% Pt/Al₂O₃ zeigt hier jeweils ein Umsatzverhalten an den Grenzen des Zündbereiches und somit (insbesondere zur Betrachtung von X_{CO} (150°C) und X_{HC} (230°C),



(a) Temperaturabhängigkeit und Standardabweichung des CO- und HC-Umsatzes (rot).



(b) CO-Umsatz der Referenz (rot) im Vergleich zu Ergebnissen der zugehörigen Bibliothek (schwarz).



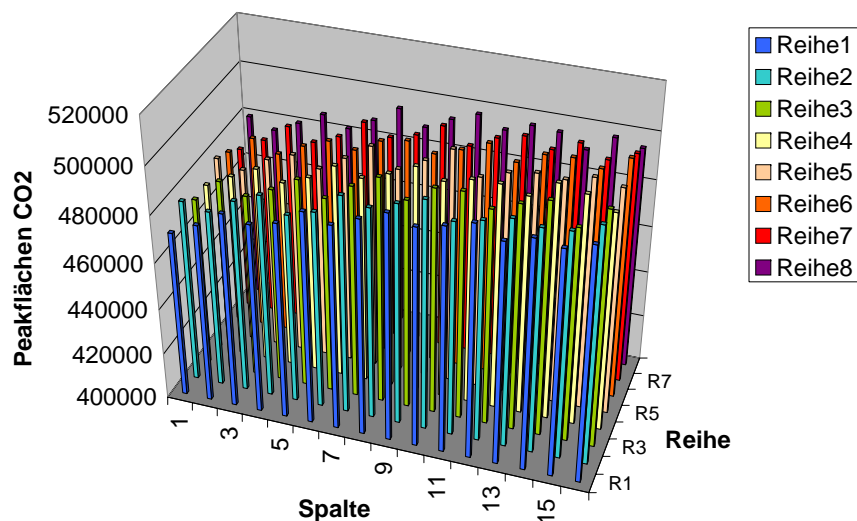
(c) HC-Umsatz der Referenz (rot) im Vergleich zu Ergebnissen der zugehörigen Bibliothek (schwarz).

Abbildung 6.22: *Light-off*-Verhalten des eingesetzten Referenzkatalysators 0,4 Gew.-% Pt/Al₂O₃, exemplarisch für Bibliothek P207G6S2 – eingefügte Kurvenverläufe dienen ausschließlich der Veranschaulichung.

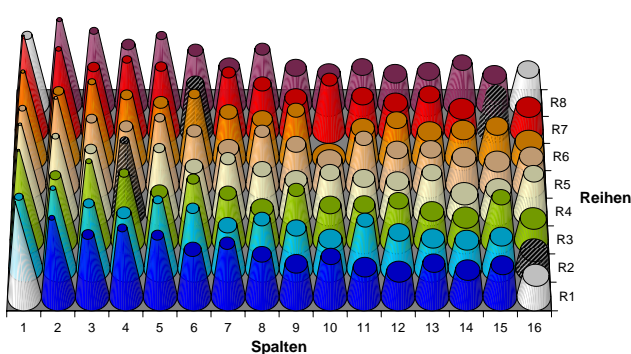
siehe Abbildung 6.22) eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Temperatur-, Gehalts- oder Belastungsschwankungen im Monolithkanal. Dies macht es als Referenzsystem gerade wertvoll.

6.9.2.4 Fehlervisualisierung

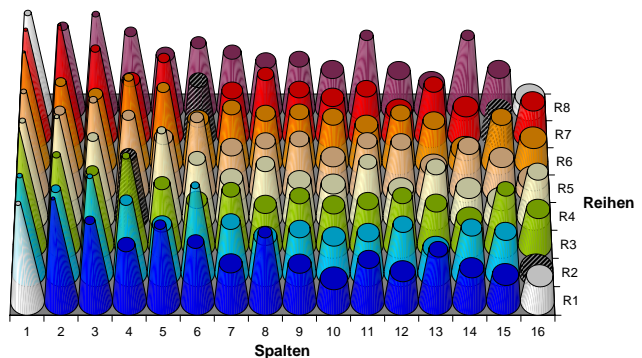
Zusätzlich zum absoluten Vergleich der auf jeder Bibliothek realisierten Referenzkatalysatoren, kann die Qualität einer Messung zudem – in Bezug auf geometrische oder zeitabhängige Effekte – durch eine orts aufgelöste Betrachtung der Untersuchungsergebnisse bewertet werden. In das beschriebene Auswertungsformblatt wurde zu diesem Zweck eine direkte Visualisierung der CO_2 -, CO - und HC -Peakflächen sowie die Betrachtung ortsabhängiger Umsatzabweichungen integriert.



(a) CO_2 -Mengenprofil, Kanalabdichtung.

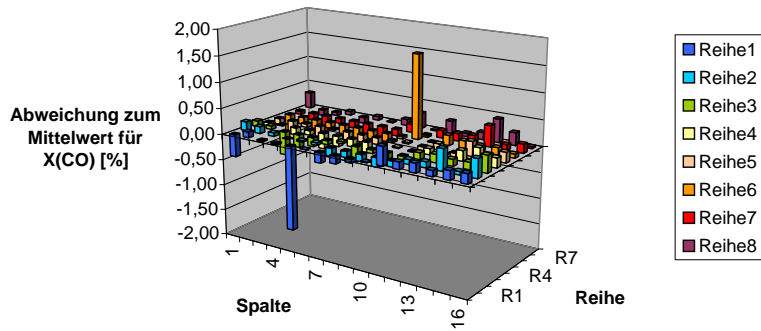


(b) CO -Umsatzprofil.

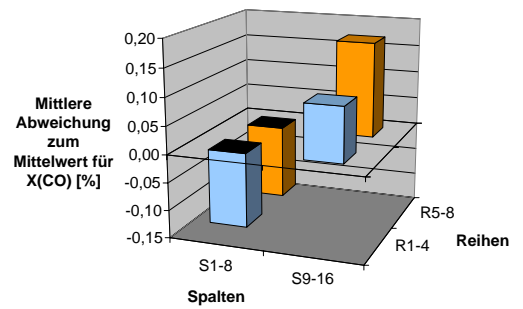


(c) C_3H_6 -Umsatzprofil.

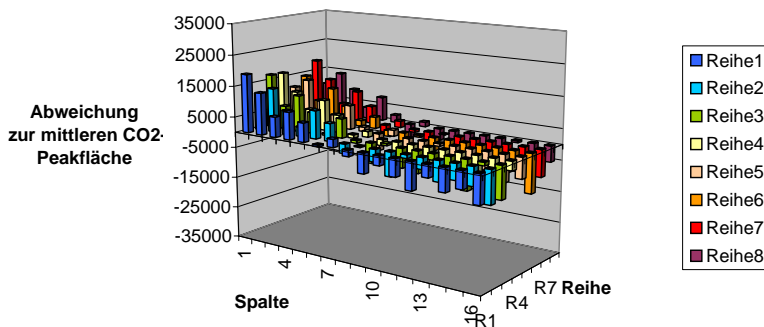
Abbildung 6.23: Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge A – Beispiel eines Standardmesszyklus der Kanalmatrix eines Al_2O_3 -beschichteten, unpräparierten Monolithen, Standardbedingungen für $T_1 = 150^\circ\text{C}$.



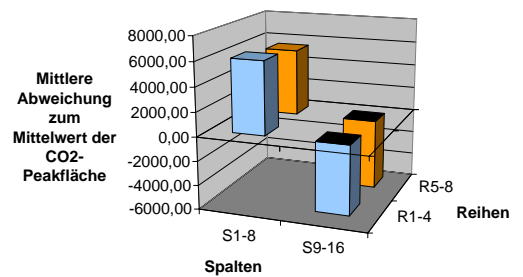
(a) Profil der CO-Umsatzabweichungen.



(b) Quadrantprofil der CO-Umsatzabweichungen.



(c) Profil der CO₂-Mengenabweichungen.



(d) Quadrantprofil der CO₂-Mengenabweichungen.

Abbildung 6.24: Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge B – Beispiel eines Standardmesszyklus der Kanalmatrix eines Al₂O₃-beschichteten, unpräparierten Monolithen, Standardbedingungen für $T_1 = 150^\circ\text{C}$.

Dies ist in den Abbildungen 6.23 und 6.24 für einen unpräparierten, ausschließlich mit Al₂O₃-Basis-*washcoat* beschichteten Monolithen dargestellt. Nach beschriebener Referenzierung auf einen Blindumsatz, hier für den CO-Umsatz, sind Schwankungen zwischen -0,14% und 0,56% (Mittelwert 0,21%, Standardabweichung 0,35%), für den Propen-Umsatz zwischen -0,72% und 0,96% (Mittelwert 0,12%, Standardabweichung 0,84%) zu betrachten (Abbildung 6.25). Die Abbildungen 6.23b und 6.23c sowie 6.24b und 6.24d zeigen hierfür einen geringfügigen geometrischen Effekt über den Monolithen, der etwa aus einer Schräglage und einer einseitigen, unvollständigen Abdichtung durch das SAD resultieren kann.

Die hier exemplarisch aufgezeigten Effekte sind allerdings gering. Analoge Diagramme der Visualisierung geometrischer Effekte für die in Abbildung 6.20 und 6.21 dargestellte reale Bibliothek können zum Vergleich Anhang D.7 entnommen werden.

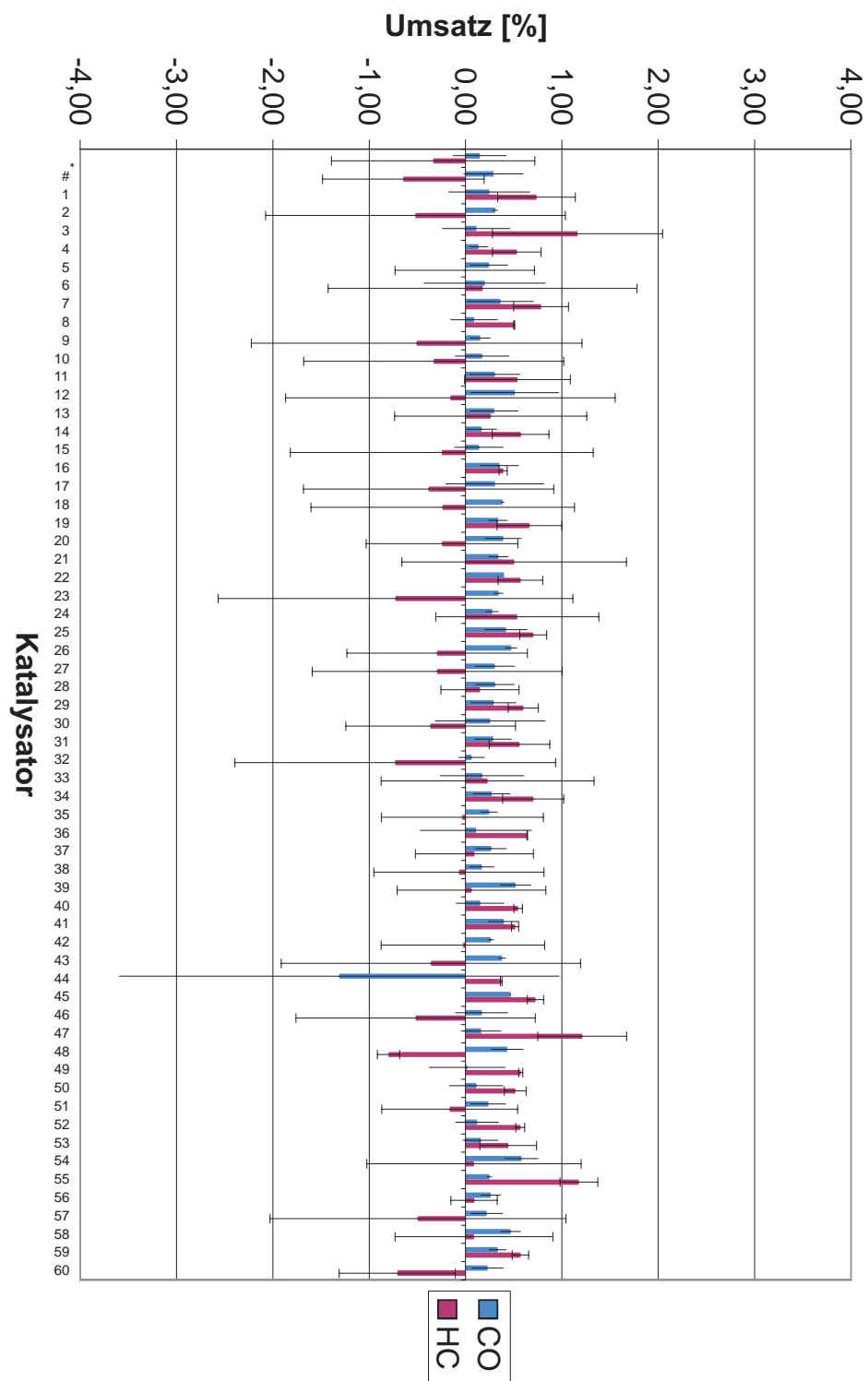


Abbildung 6.25: Blindumsätze und Fehler bei Durchführung einer Standardauswertung für einen Al_2O_3 -beschichteten, unbehandelten Monolithen, Standardmessbedingungen für T_1 (vergleiche Anhang F.5).

6.10 Realisierung der Optimierungsprozedur

6.10.1 Skriptfolge

Die Optimierungsprozedur wurde analog des in Abbildung 6.1 aufgezeigten Flussdiagramms ausgeführt. Der experimentellen Datenaufnahme folgend, wurden unter MS-Excel™ für jedes im Diagramm dargestellte Segment entsprechende Programme in MS-VBA™ geschrieben.

Unter Vorgabe der erforderlichen Optimierungsparameter über eine zugehörige Benutzeroberfläche führen diese die folgende Aufgabensequenz aus:

A Bewertung der Ergebnisse einer Generation

- unter Zusammenstellung der Messungen bei T_1
- unter Zusammenstellung der Messungen bei T_2

B Ranking der Ergebnisse

- Berechnung der Fitnessfunktion aus den bewerteten Ergebnissen
- Zusammenfügung der Ergebnisse aller bereits untersuchten Generationen
- Ranking der Katalysatoren entsprechend ihrer Fitness

C Anwendung von Elitismus und Selektionsoperatoren

D Anwendung Genetischer Operationen und Erstellung der Folgegeneration

E Analyse der Folgegeneration

- Suchraumvisualisierung
- Sortierung

F Generierung der Robotikskripte zur Präparation der Folgegeneration

Zusammenfassend wurden dem so realisierten Verfahren direkt die aus der Auswertung (Auswertungsformblatt, MS-Excel™) resultierenden Datensätze einer Generation eingegeben. Nach Ablauf der Prozedur gingen hieraus unmittelbar die an die Präparationsrobotik zu sendenden Skripte hervor, welche alle Informationen zur Erstellung der designierten Folgegeneration beinhalten.

6.10.2 Bewertung der Katalysatoren

6.10.2.1 Umsatz- und Qualitätsbewertung

Nach Screening der Bibliotheken einer Generation resultierten je acht Auswertungsformblätter für beide Messpunkte, deren 60 Katalysatoren dem Optimierungsverfahren zur Bewertung

vorgelegt wurden. Diese enthalten die Informationen über Katalysatorbezeichnung, -kode, Gehaltskodierung x_i und Elementkodierung n_i sowie über den pro Katalysator errechneten mittleren Umsatz X_{KP} an CO und HC und die je zugehörige Standardabweichung σ_{KP} .¹⁵ Zusätzlich werden dem Verfahren die Elementpreise der 49 verwendeten Komponenten in Form der hierfür eingesetzten Preisstufen (P_n , siehe Abschnitt 6.10.2.2) übermittelt.

Hierauf aufbauend erfolgte eine Bewertung, wie sie in Abbildung 6.26 skizziert ist. In einem ersten Schritt wurde das Umsatzverhalten aller Katalysatoren einer Bibliothek in Relation zum Verhalten des zugehörigen Referenzkatalysators betrachtet und in eine Güteklasse eingeteilt. Durch den Bezug der erzielten Umsätze auf die Umsätze eines nominell für jede Bibliothek identischen Katalysators wird ermöglicht, alle Katalysatoren über Bibliotheken und Generationen hinweg anhand ihrer Güteklassen K_{KP} direkt miteinander zu vergleichen. Sie können den gleichen Operationen unterzogen werden.

Wie Schritt (1) in Abbildung 6.26 zeigt, wurden sechs Güteklassen ($X_{krit,min}$, $K_{KP} = 1-5$), mit Werten von 0 bis 5 vergeben. Diese wurden sowohl für Katalysator als auch Messpunkt anhand des anteilig am Referenzumsatz einer jeweiligen Komponente erreichten Umsatzes bestimmt. Tabelle 6.10 gibt die zu beachtenden Schwellenwerte an, ab denen die nächsthöhere Stufe vergeben wird. Die unterste Stufe $X_{krit,min}$ beschreibt keinen Umsatzanteil sondern – angelehnt an die aus Abbildung 6.25 zu entnehmende Streuung der Blindumsätze – einen absoluten Schwellenwert, oberhalb dem erst signifikante Umsatzwerte zu erwarten sind (Signifikanzschwelle). Umsätze

¹⁵ Es wurden pro Katalysator zusätzlich die Kontrolldaten des via MS ermittelten H_2 -Umsatzes übermittelt. Diese haben jedoch keinen Einfluss auf das Bewertungsverfahren.

Tabelle 6.10: Angewandte Bewertungsstufen der Generationen G1-3 und G4-6.

Stufen	G1-3		G4-6	
	Generell	CO, 150°C	HC, 150°C	Preis
Stufe 1	$X_{krit, min}$	$X_{krit, min}$	$X_{krit, min}$	$X_{krit, min}$
Stufe 2	5	50	200	5
Stufe 3	35	100	350	35
Stufe 4	65	200	500	65
Stufe 5 ¹	95	400	650	95

Stufen	G1-3		G4-6	
	Generell	CO, 230°C	HC, 230°C	Preis
Stufe 1	$X_{krit, min}$	$X_{krit, min}$	$X_{krit, min}$	$X_{krit, min}$
Stufe 2	5	40	37	5
Stufe 3	35	60	75	35
Stufe 4	65	80	150	65
Stufe 5 ²	95	101	300	95

¹ Stufe 5, wenn $X_{KP} > 100 \cdot X_{krit,min}$

² Stufe 5, wenn $X_{KP} > 100 \cdot X_{krit,min}$

unterhalb der Signifikanzschwelle, wie auch formale Negativumsätze, werden auf diesen Wert gesetzt.

Neben der Klassifizierung wurde zudem eine Qualitätsbewertung der Katalysatoren beziehungsweise der für den Katalysator erhaltenen Messergebnisse durchgeführt. Hierzu werden mittlerer Umsatz und Standardabweichung abgeglichen. Übersteigt der Quotient X_{KP}/σ_{KP} einen zuvor definierten Wert – über die Studie wird dieses kritische Fehler/Umsatz-Verhältnis stets mit 95% für CO- und HC-Umsatz betrachtet – so wird der Katalysator zwar anhand der Güteklassen bewertet, es wird allerdings ein binäres Qualitätsmerkmal Q mit null angegeben. Vorab wird überprüft, ob der Umsatz einer Komponente oberhalb einem als Umsatzschwelle bezeichneten Wert liegt. Falls ja erfolgt eine Benutzerabfrage, in der individuell über die Qualitätsbewertung (0/1) entschieden werden kann.

Tabelle 6.11: Auswertungsergebnisse zur Vorlage der Optimierungsprozedur: P202G1S2, T₁, Katalysator 1-10.

Nr.	Katalysator	Kode	x ₁	x ₂	x ₃	n ₁	n ₂	n ₃	X _{CO}	X _{HC}	X _{H2}	σ _{CO}	σ _{HC}	σ _{H2}
Ref.	Blind								0,00	0,00	0,00	1,00	0,50	1,23
Ref.	Pt0,4								9,32	-0,03	1,83	1,75	0,43	4,13
1	In _{0,8} Tm _{0,8}	3042313	0	2	2	2	19	43	-0,56	0,18	3,84	0,35	0,03	1,23
2	Zr _{0,8} Sm _{0,8}	2896193	2	0	2	49	4	37	-0,41	0,28	-0,46	0,18	0,15	0,00
3	Ca _{0,2} Ce _{0,2}	94575	1	1	0	6	7	5	-0,44	-0,73	-0,41	0,10	1,24	0,08
4	Au _{0,8} Co _{0,8}	2275807	2	0	2	3	47	8	-0,55	-0,10	-0,05	0,03	0,59	0,39
5	Er _{0,8} Pd _{0,8}	1034253	2	2	0	11	29	48	29,67	1,06	38,05	13,81	0,75	3,53
6	Gd _{0,8} Pr _{0,8}	2760837	0	2	2	31	15	30	-0,24	-0,46	2,98	0,04	0,56	2,41
7	Mn _{0,2} Rh _{0,2}	1760955	0	1	1	43	24	33	5,25	0,21	3,61	0,51	0,46	3,28
8	Zr _{0,2} Ca _{0,8} Mn _{0,8}	2629927	1	2	2	49	6	24	-0,55	0,02	2,56	0,41	0,04	4,28
9	Yb _{0,8} Mo _{0,8}	2642616	2	0	2	47	43	25	-0,46	0,40	-0,46	0,39	0,12	0,00
10	Zn _{1,6}	3135802	2	0	2	48	17	48	-0,54	-0,42	2,44	0,32	1,44	4,11
...														

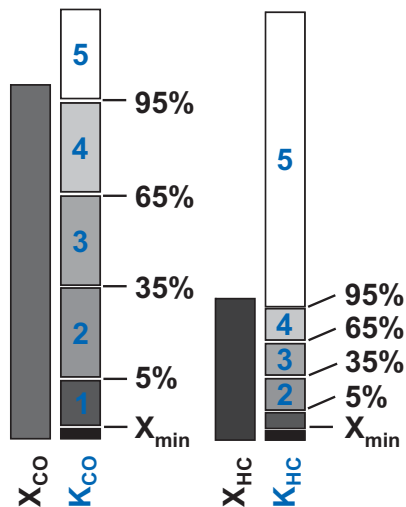
Tabelle 6.12: Bewertungsergebnisse der Optimierungsprozedur: P202G1S2, T₁, Katalysator 1-10.

Nr.	Katalysator	Kode	...	P _F	Q	K _{CO}	K _{HC}	K _{H2}	K _{Preis}
...									
61	In _{0,8} Tm _{0,8}	3042313		1200	1	0	0	5	2
62	Zr _{0,8} Sm _{0,8}	2896193		160	1	0	0	0	0
63	Ca _{0,2} Ce _{0,2}	94575		22	1	0	0	0	0
64	Au _{0,8} Co _{0,8}	2275807		8008	1	0	0	0	5
65	Er _{0,8} Pd _{0,8}	1034253		880	1	5	0	5	2
66	Gd _{0,8} Pr _{0,8}	2760837		88	1	0	0	5	0
67	Mn _{0,2} Rh _{0,2}	1760955		1000	1	3	0	5	2
68	Zr _{0,2} Ca _{0,8} Mn _{0,8}	2629927		101	1	0	0	5	0
69	Yb _{0,8} Mo _{0,8}	2642616		88	1	0	0	0	0
70	Zn _{1,6}	3135802		2	1	0	0	5	0
...									

6.10.2.2 Preisdaten

Im Sinne einer aus katalytischer und wirtschaftlicher Sicht interessanten Mehrkriterienoptimierung ist die katalytische Güte, die Eignung zur Oxidation von CO und HC, mit geringen Materialkosten zu kombinieren. Es wurden neben chemischen und physikalischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 6.11.2) der N Elemente auch Informationen über ihren Wert beziehungsweise

(1) Bewertungsstufen in Bezug auf die Bibliotheksreferenz:



(2) Additive Ermittlung des Rankingkriteriums:

$$B_1 * K_{CO, 150^\circ C} + B_2 * K_{HC, 150^\circ C} + B_3 * K_{CO, 230^\circ C} + B_4 * K_{HC, 230^\circ C} = RKX$$

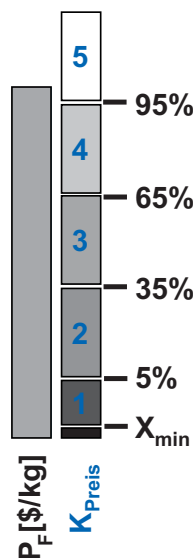
Wichtungsfaktoren:

$$\begin{aligned} B_1 &= 10,0 \\ B_2 &= 2,5 \\ B_3 &= 5,0 \\ B_4 &= 1,0 \end{aligned}$$

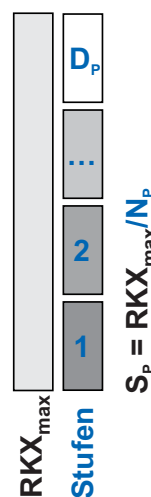
(3) Klassifizierung der Elemente in Preisgrößenordnungen:

- 5 \$/kg
- 10 \$/kg
- 50 \$/kg
- 100 \$/kg
- 500 \$/kg
- 1000 \$/kg
- 5000 \$/kg
- 10000 \$/kg
- 50000 \$/kg

(4) Berechnung der Preisstufe



(5) Festlegung der Ranking-Boni



(6) Einfluss des Katalysatorpreises

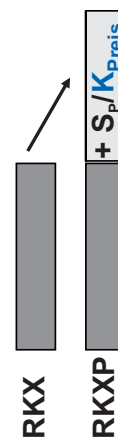


Abbildung 6.26: Schritte zur Berechnung der Fitnessfunktion, des umsatz- und kostenabhängigen Rankingkriteriums $RKXP$ (via Bewertungsstufen K_i , Wichtungsfaktoren B_i , Preisgrößenordnung P_i , Preisbonus S_P und dessen Einfluss N_P).

ihre Materialkosten erhoben. Analog der Klassifizierung der Umsatzdaten erfolgte in Schritt (3) und (4), Abbildung 6.26 die Vergabe einer Preisgütekategorie K_{Preis} . Auch diese wurde in Bezug auf den 0,4 Gew.-% Pt/Al₂O₃-Referenzkatalysator beziehungsweise dessen Pt-Kostenanteil durchgeführt. Die Berechnung eines Katalysatorpreises basierte additiv auf den Metallpreisklassen der im Katalysator enthaltenen Elemente und dies jeweils abhängig des Metallgehaltes.¹⁶ Die Vergabe der Güteklassen erfolgte über das Verhältnis von Referenz- und Katalysatorpreis anhand der ebenfalls in Tabelle 6.10 aufgeführten Schwellenwerte.

Um Unabhängigkeit von den aktuellen Weltmarktpreisen und ihren entsprechenden Schwankungen über den Zeitraum des Optimierungsverfahrens zu erzielen, wurden dem Optimierungsverfahren nicht unmittelbar Materialpreise zugrundegelegt. Alternativ wurden die Elemente entsprechend ihrem Wert in grobe Preisklassen eingeteilt. Die erfolgte Klassifizierung und die jeweiligen Quellen der Preisinformationen sind in Tabelle F.6, Anhang F.2.4 zusammengefasst. Da keine einzelne, umfassende Quelle zur Verfügung stand, wurden Preisdaten unterschiedlicher Quellen in die Datenbank integriert. Die grobe Einteilung in Klassifizierungsstufen erlaubte hier den vergleichbaren Einsatz von älteren und aktuell verfügbaren Datenquellen. In Einzelfällen konnte nicht auf Marktpreisinformationen eingesetzter Metalle zugegriffen werden. Um dennoch eine grobe Einordnung in eine Preiskategorie vornehmen zu können, wurde der Einkaufspreis gängiger Materialverbindungen zugrundegelegt und der Materialpreis des Metalls auf Basis dieser Daten ermittelt.

6.10.2.3 Ausführung der Bewertung

Dem Skript, nach welchem die Berechnungen durchgeführt wurden, sind die Zahl an zu betrachtenden Bibliotheken, die Zahl an Katalysatoren pro Bibliothek sowie die zugrundeliegende Anzahl an potentiellen Elementen N und Gehaltsstufen X eines Katalysators einzutragen. Darüber hinaus waren die Schwellenwerte der Bewertungsstufen, die Signifikanzschwelle, die zu beachtenden Fehler/Umsatz-Verhältnisse und die Umsatzschwelle zur individuellen Fehlerprüfung vorzugeben. Die Nichtbeachtung von Katalysatoren mit zu großer Standardabweichung sowie die individuelle Prüfung können wahlweise erfolgen. Ebenso ist eine Anhebung von geringen oder formalen Negativumsätzen auf den Wert der Signifikanzschwelle optional.

Die Benutzeroberfläche zur Bewertung kann in Abbildung G.1 und G.2, Anhang G.2 betrachtet werden. Eingabe- und Ausgabedaten sind in Tabelle 6.11 und 6.12 exemplarisch für einige Katalysatoren der bereits in Abbildung 6.20 betrachteten Bibliothek P202G1S1 und Messpunkt $T_1 \doteq 150^\circ\text{C}$ aufgeführt. Aus Vorgabe der Preisinformationen resultierte analog das ebenfalls in Tabelle 6.12 angegebene Preiskriterium sowie die Preisstufe K_{Preis} .

¹⁶ $P_F = x_1 \cdot P_{n_1} + x_2 \cdot P_{n_2} + x_3 \cdot P_{n_3}$; Beispiel Er_{0,8}Pd_{0,8}: $P_{\text{Er0,8Pd0,8}} = 0,8 \cdot P_{\text{Er}} + 0,8 \cdot P_{\text{Pd}}$

6.10.2.4 Berechnung der Fitnessfunktion und Ranking der Katalysatoren

Aus der Katalysatorbewertung gehen für die beiden Messpunkte bei $T_1 = 150^\circ\text{C}$ und $T_2 = 230^\circ\text{C}$ zwei Datensätze – vergleichbar des Beispiels in Tabelle 6.12 – hervor. Aus der abschließend folgenden Anwendung der zu optimierenden Fitnessfunktion geht ein einheitliches Gütekriterium der Katalysatoren hervor, anhand dessen ein Ranking beziehungsweise eine Klassifizierung möglich wird. Hierzu wurde im Rahmen der Studie eine additive Berechnungsmethode gemäß Schritt (2), Abbildung 6.26 angewandt, die alle apparativen Daten zu einer Katalysatorgüte, einem Rankingkriterium RKX, zusammenfasst. Die jeweils resultierenden Güteklassen K_{KPT} des CO- und HC-Umsatzes bei 150°C und 230°C werden mit Wichtungsfaktoren B_{KPT} multipliziert und aufaddiert. Gleichzeitig wird die Qualitätsbewertung der beiden Messungen gemittelt und die mittlere Standardabweichung über alle Messergebnisse errechnet, um Informationen über die Messqualität für weitere Schritte zu erhalten.

Tabelle 6.13: Rankingergebnisse der Optimierungsprozedur: P202G1S2, Katalysator 1-10.

Ranking	Nr.	Katalysator	Kode	Q_A	RKX	RKXP	P_F	...	σ_A
416	61	$\text{In}_{0,8}\text{TM}_{0,8}$	3042313	1	0	0	1200		0,15
296	62	$\text{Zr}_{0,8}\text{Sm}_{0,8}$	2896193	1	0	0	160		0,15
181	63	$\text{Ca}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}$	94575	1	0	0	22		0,15
465	64	$\text{Au}_{0,8}\text{Co}_{0,8}$	2275807	1	0	0	8008		0,15
1	65	$\text{Er}_{0,8}\text{Pd}_{0,8}$	1034253	1	80	80,8	880		8,13
248	66	$\text{Gd}_{0,8}\text{Pr}_{0,8}$	2760837	0,5	0	0	88		0,15
31	67	$\text{Mn}_{0,2}\text{Rh}_{0,2}$	1760955	1	47	47,8	1000		1,45
276	68	$\text{Zr}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{Mn}_{0,8}$	2629927	1	0	0	101		0,15
249	69	$\text{Yb}_{0,8}\text{Mo}_{0,8}$	2642616	1	0	0	88		0,15
116	70	$\text{Zn}_{1,6}$	3135802	1	0	0	2		0,15
...									

Tabelle 6.14: Rankingergebnisse der Optimierungsprozedur, Elite: P202G1, Rankingpositionen 1-10.

Ranking	Nr.	Katalysator	Kode	Q_A	RKX	RKXP	P_F	...	σ_A
1	65	$\text{Er}_{0,8}\text{Pd}_{0,8}$	1034253	0	80	80,8	880		8,13
2	121	$\text{Pd}_{0,8}\text{Sr}_{0,8}$	2944536	0	80	80,8	880		6,77
3	177	$\text{Pt}_{0,8}$	710350	0	80	80	8000		2,32
4	2	$\text{Mn}_{0,8}\text{Pt}_{0,8}$	83764	1	80	80	8001		2,87
5	240	$\text{Er}_{0,8}\text{Pt}_{0,8}$	2781837	0	80	80	8080		4,44
6	33	$\text{Mo}_{0,2}\text{Pt}_{0,8}\text{TM}_{0,2}$	1985308	1	80	80	8202		3,56
7	213	$\text{In}_{0,8}\text{Pt}_{0,8}$	948119	0	80	80	8400		6,73
8	3	$\text{Pt}_{0,8}\text{Ru}_{0,8}$	2837669	1	80	80	8800		12,86
9	101	$\text{Pt}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Rh}_{0,2}$	1759718	0	80	80	9020		5,89
10	274	$\text{Pt}_{0,8}\text{Ag}_{0,8}$	2121191	0	78	78	8080		4,26
...									

Die Schritte (5) und (6) (Abbildung 6.26) zeigen, wie mit Hilfe der ermittelten Preisklasse (3) ein preislicher Bonus zu RKX ermittelt wurde. Um die Größe eines Kosteneinflusses allgemein zu bestimmen, wurde zunächst der maximal mögliche Preisbonus bestimmt. Hierzu wurde das Rankingkriterium RKX_{\max} des jeweils aktuell am besten bewerteten Katalysators betrachtet und ein Anteil S_p als maximaler Preisbonus bestimmt. Dieser im Verhältnis zu K_{Preis} ergab den tatsächlich gewährten Preisbonus. Es gilt: je größer S_p , desto größer der Preiseinfluss und je geringer K_{Preis} , umso vorteilhafter für die zusammenfassende Katalysatorbewertung RKXP.

Im Rahmen der Studie wurde mit einem, in Relation zum Einfluss der katalytischen Güte, nur geringen Preiseinfluss gearbeitet. Für den Divisor von RK_{\max} (hier D_p) wurde ein Wert von 30 gewählt, so dass der maximale Preisbonus nur ein Dreißigstel dessen beträgt. Der Preiseinfluss tritt gegenüber dem Einfluss der Umsatzdaten zurück. Wurde für RKX ein Wert von null ermittelt, wird kein Preisbonus gewährt.

Die Benutzeroberfläche zur Erstellung des Rankingkriteriums kann in Abbildung G.3 und G.4, Anhang G.3 betrachtet werden.

Das Skript hinter der Eingabemaske in Abbildung G.3 startet die Ermittlung des Rankingkriteriums. Nach Vorgabe der zu betrachtenden Anzahl an Messungen und Abgleich ihres Inhalts können diese entsprechend zusammengefügt werden. Hier ist vorzugeben, ob eine Bewertung auf Basis der Güteklassen oder direkt auf den Umsatzdaten basierend ausgeführt werden soll. Für die optionale Berücksichtigung des Preiseinflusses ist, wie beschrieben, die Einflussgröße vorzugeben. Für die Ermittlung des Rankingkriteriums ist vorzugeben, inwiefern Messresultate berücksichtigt werden sollen, die zuvor mit $Q = 0$ bewertet wurden beziehungsweise welchen Anteil diese an einem Ergebnissatz ausmachen dürfen, um diesen zu berücksichtigen. Alternativ zum hier eingesetzten additiven Ranking (Angabe der Wichtungsfaktoren) bietet das Skript die Möglichkeit eines Cluster-Rankings (Angabe der Prioritäten) oder einer multiplikativen Berechnung des Rankingkriteriums.

Ein Skript startet die Zusammenführung der Katalysatorrankings aus verschiedenen Generationen. Daten unterschiedlicher Katalysatoren werden zu einem neuen Datensatz zusammengefügt. Für identische Katalysatoren werden jeweils die aus dem qualitativ besseren Messdatensatz ausgewählt. Hierzu dient zunächst Q_A als Indikator. Ist der Wert für Q_A identisch, werden die Daten, denen die geringere mittlere Standardabweichung zugeordnet wurde, in den neuen Datensatz übernommen. Die Qualität des Datensatzes wird so mit jeder weiteren Generation verbessert.

Abbildung G.4 zeigt die abschließende Sortierung anhand der Katalysatorgüte RKXP. Die Sortioperation sieht zudem mit niedriger Priorität, das heißt für Katalysatoren mit gleicher Güte, die

Sortierung nach dem Katalysatorpreis vor. So wurde auch hier, sofern das berechnete Preiskriterium nicht greift, ein Kosteneinfluss auf die Rankingposition eingefügt. Zur Sicherung einer eindeutigen Rangfolge erfolgte weiterhin eine Sortierung dritter Priorität nach der Katalysatorlaufnummer.

Durch die Vereinigung der Datensätze aller vorangehenden Generationen zu einer einzigen Datenbank steht den nachfolgend anzuwendenden Operatoren das 'Wissen' aller Generationen zur Verfügung. Alle bisherigen Ergebnisse des Optimierungsverfahrens können zur Bildung nachfolgender Generationen eingesetzt werden.

Für das in Tabelle 6.11 und 6.12 aufgeführte Beispiel enthält Tabelle 6.13 die für die betrachteten Katalysatoren resultierenden Rankingkriterien. Die in G1 als beste Katalysatoren bewerteten Individuen zeigt Tabelle 6.14.

6.10.3 Realisierung der Selektionsoperatoren

Basierend auf dem Ranking erfolgte die Auswahl einer intermediären Selektionspopulation durch Einbindung von Zufallsoperationen. Hierfür wurden mehrere Selektionsmodi realisiert (Abbildung G.5, Anhang G.4). Nach Vorgabe einer Größe der Selektionspopulation (absolut oder relativ zur Elterngeneration) wurden neben dem Einfluss von Elitismus-Operatoren die Anteile an *wheel*-, *ranking*-, *tournament*- und *threshold*-Selektion bestimmt, die zur Auswahl der Selektionspopulation beitragen sollten.

Sollte ein Elitismus-Operator eingesetzt werden, so war für diesen zu bestimmen, wie viele Individuen der Elternpopulation – von Rankingposition #1 ausgehend – direkt in die Selektionspopulation übernommen werden sollten. Diese Eliteindividuen können wahlweise einmalig oder in einer bestimmten Anzahl übertragen werden. Alternativ bestand die Möglichkeit, einen

Tabelle 6.15: Selektionspopulation: P202G1, Positionen 1-10.

Ranking	Nr.	Katalysator	Kode	Q_A	RKX	RKXP	P_F	...	Selektionsoperator
1	65	$\text{Er}_{0,8}\text{Pd}_{0,8}$	1034253	0	80	80,8	880		elite einmalig
2	121	$\text{Pd}_{0,8}\text{Sr}_{0,8}$	2944536	0	80	80,8	880		elite einmalig
3	177	$\text{Pt}_{0,8}$	710350	0	80	80	8000		elite einmalig
4	2	$\text{Mn}_{0,8}\text{Pt}_{0,8}$	83764	1	80	80	8001		elite einmalig
5	240	$\text{Er}_{0,8}\text{Pt}_{0,8}$	2781837	0	80	80	8080		elite einmalig
7	213	$\text{In}_{0,8}\text{Pt}_{0,8}$	948119	0	80	80	8400	Ranking: 10000/500, W_{\min} : 111	
162	127	$\text{Pr}_{0,2}\text{Nd}_{0,8}$	212787	0	0	0	10	Ranking: 10000/500, W_{\min} : 111	
31	346	$\text{Ho}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$	444202	0	47	47,8	1400	Ranking: 10000/500, W_{\min} : 111	
76	7	$\text{Ru}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}$	1881584	1	10	10,8	820	Ranking: 10000/500, W_{\min} : 111	
261	40	$\text{Yb}_{0,8}\text{Mo}_{0,8}$	2642616	0,5	0	0	88	Ranking: 10000/500, W_{\min} : 111	
...									

bestimmten Anteil der Selektionspopulation für diese Eliteindividuen freizugeben. Dieser wurde in der Art mit Eliteindividuen gefüllt, dass die Häufigkeit ihrer Auswahl abhängig ihrer Güte erfolgte. Für die erste Generation etwa wurde die gesicherte einmalige Übernahme der fünf am besten bewerteten Katalysatoren vorgegeben (siehe Tabelle 6.15).

Die übrigen Plätze der Selektionspopulation können über Auswahl mit klassischen Selektionsoperatoren gefüllt werden, auf die die verfügbaren Kapazitäten anteilig aufgeteilt werden. Für das durchgeführte Verfahren erfolgte diese Auswahl zu 100% über *ranking*-Selektion.

Die weiteren realisierten Auswahlverfahren sind in Anhang G.4.2 näher beschrieben. Im Fall des angewandten Selektionsmodus werden maximale und minimale Auswahlwahrscheinlichkeiten positionsabhängig zugewiesen. Die maximale Auswahlwahrscheinlichkeit des am besten bewerteten Katalysators (Position #1) wird mit aufsteigender Rankingposition linear reduziert, bis eine (vorgegebene) Rankingposition mit minimaler Auswahlwahrscheinlichkeit erreicht ist. Dieser Wert wird auch allen weiteren Katalysatoren auf höheren Rankingpositionen garantiert, so dass potentiell die genetischen Informationen aller Systeme der Auswahl und der Bildung der Folgegeneration zur Verfügung stehen.

Die Auswahlwahrscheinlichkeiten wurden aus vorgegebenden (maximalen und minimalen) Einflussgrößen errechnet. Aus diesen ergab sich auch – unter Vorgabe der Position, ab der nur eine minimale Auswahlwahrscheinlichkeit besteht – das Inkrement der linearen Wahrscheinlichkeitsabnahme für alle bevorzugten Rankingpositionen.

Der Generation G1 etwa wurde ein Maximalwert von 1000 und ein Minimalwert von 500 vorgegeben. Als Schwellenposition wurde mit 111 die erste Rankingposition gewählt, an der für

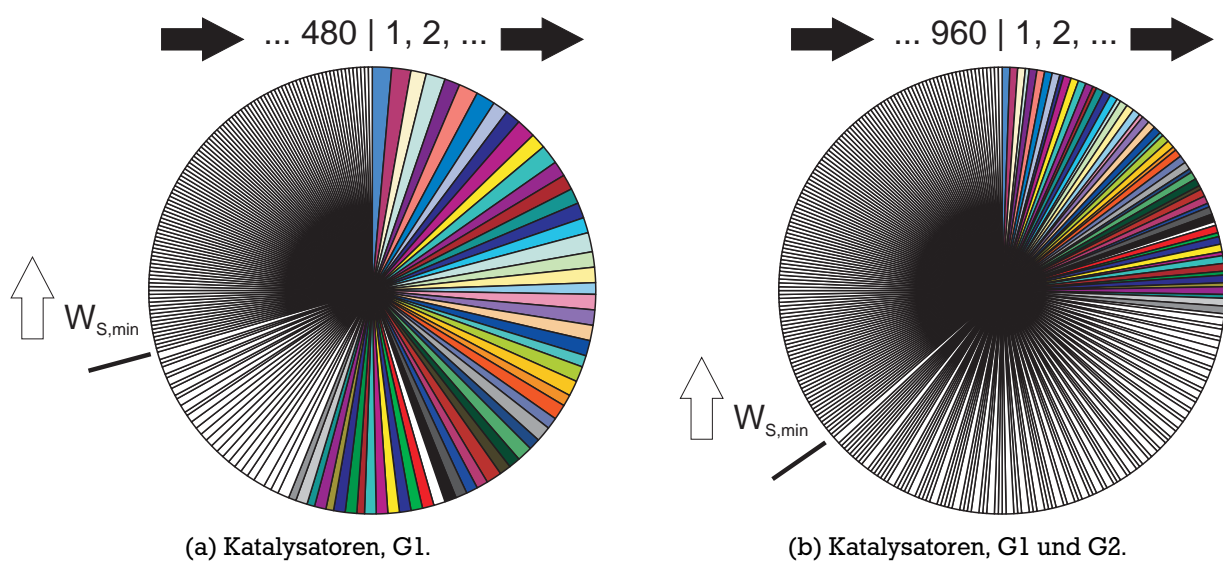


Abbildung 6.27: Visualisierung der angewendeten Rankingselktion, Auswahlwahrscheinlichkeiten W_s der Katalysatoren aus Generation G1 und G2.

RKXP ein Wert von null berechnet wurde. Die nach Generation G1 und G2 zu betrachtenden Auswahlwahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 6.27 dargestellt.

Das „Drehen des Glücksrades“, die eigentliche Auswahl der Katalysatoren der Selektionspopulation, erfolgte über die Einbindung von Zufallszahlen, welche – wie bereits in Abschnitt 6.4.2 angeführt – über den beschriebenen TRNG generiert, hier aber als PRNG angewendet wurden. 65533 Zufallszahlen – limitiert durch die in MS-Excel[™] zur Verfügung stehenden Zeilen – in Werten von 0 bis 100 000 wurden vorgelegt. Die Zahlenkolonne wurde schrittweise abgerastert und ihr Wert anschaulich mit der „Position des Glücksrades“ (Abbildung 6.27) verglichen. Bei Übereinstimmung erfolgte die Aufnahme in die Selektionspopulation.

6.10.4 Anwendung Genetischer Operatoren

6.10.4.1 Funktionen der Genetischen Operatoren

Dem Programm zur Ausführung der Genetischen Operatoren (siehe Abbildung G.7 bis G.8, Anhang G.5) liegt das Ranking über alle zur Verfügung stehenden Datensätze/Generationen sowie die daraus hervorgegangene Selektionspopulation zugrunde.

Aus der Selektionspopulation wurden Individuen (eingeschlechtliche Reproduktion) oder Individuenpaare (*crossover*/Kreuzung) unter Anwendung von Zufallsoperationen entnommen und den Operatoren unterzogen. Hieraus gingen Individuen hervor, die einer Überprüfung unterzogen wurden, bevor sie in die nachfolgend zu bewertende Filial- oder Folgegeneration übernommen wurden.

Ziel der Untersuchungen war, den Suchraum möglichst breit abzurastern. Die wiederholte Untersuchung bereits erfolgreich bewerteter Katalysatoren ($Q = 1$) steht diesem entgegen. Kann ein neu ausgegebenes Individuum einem im Ranking aufgeführten Katalysator zugewiesen werden, so wird dieses verworfen und die Operatoren erneut angewendet. Besitzt das bereits untersuchte Individuum der neu ausgegebenen Zusammensetzung eine Qualitätsbewertung Q kleiner einem vorgegebenen Schwellenwert, wird dem ausgewählten Katalysator ermöglicht, erneut präpariert und bewertet zu werden, um die Qualität des Datensatzes zu verbessern.

Erfordert die Präparationsvorschrift, wie nachfolgend in Abschnitt 6.11.3.4 näher erläutert, die Präparation eines Katalysators in mehreren Imprägnierschritten, können sich Katalysatoren auch bei gleicher Zusammensetzung durch ihre Präparationssequenz unterscheiden. Eine implementierte Untersuchung der vorgelegten Katalysatoren erlaubt, die Ermittlung der benötigten Präparationsschritte und – anhand der für die Entwicklung der Präparationsvorschrift benötigten Kodierung – die Unterscheidung zwischen identisch und abweichend zu präparie-

renden Katalysatoren. Es kann dem Skript vorgegeben werden, ob eine weitere Präparation bei abweichender Sequenz zulässig oder zu verweigern ist.

Für diese Diversitätsvorgaben sind sowohl die bereits in vorangehenden Generationen untersuchten Katalysatoren als auch die bereits für die aktuelle Generation ausgegebenen Individuen zu berücksichtigen.

Um eine weitere Qualitätsbewertung durch den Vergleich über Bibliotheken und Generationen gestreute identische Katalysatoren zu ermöglichen, wurde dieses Skript so erstellt, dass einige Katalysatoren (insbesondere aus Mehrstufenpräparationen) durch die Maschen dieser Diversitätsvorgaben fallen (siehe hierzu auch Abschnitt 7.2.6.1).

6.10.4.2 Arten und Anwendung der Genetischen Operatoren

Als Genetische Operatoren wurden sowohl die direkte Reproduktion eines Katalysators der Selektionspopulation in Kombination mit der Anwendung von Mutations- und Modifikationsoperatoren (Mutation: Änderung von Elementen, Modifikation: Änderung von Elementgehalten) als auch die Anwendung von *crossover*-Operatoren (Austausch einer Gensequenz eines Individuums) auf zwei aus der Selektionspopulation ausgewählte Katalysatoren erlaubt. Mit Mutation und Modifikation können ein Element und sein zugehöriger Gehalt jeweils separat voneinander verändert werden. Im Rahmen einer Kreuzung werden Element und Gehalt je als ein zusammenhängendes Segment betrachtet.

Als Mutationsoperatoren wurden 1-Gen- und 2-Gen-Mutationen als Modifikationsoperatoren 1-Gen-, 2-Gen- und 3-Gen-Modifikation sowie deren vollständige Kombinationsmöglichkeiten realisiert. Kreuzungs-Operatoren ermöglichen *1-point*- und *2-point-crossover*, welche wiederum mit allen Mutations-/Modifikationsmöglichkeiten kombinierbar sind. Für die resultierenden 23 Ope-

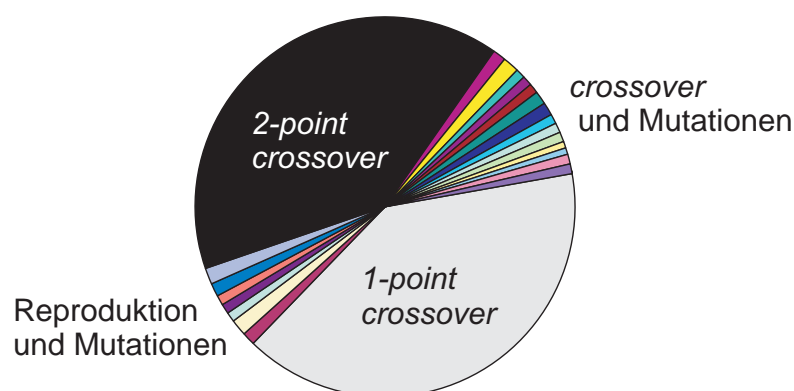


Abbildung 6.28: Visualisierung der angewendeten Rankingselktion, Auswahlwahrscheinlichkeiten W_s der Katalysatoren aus Generation G1 und G2.

rator kombinationen ist ihr Einfluss zur Bildung der Folgegeneration anzugeben. So ist die Mutationswahrscheinlichkeit bei reiner Reproduktion zur Bildung neuer Systeme entsprechend auf 100% zu setzen. Die Mutationswahrscheinlichkeit bei Kombinationen mit *crossover*-Operatoren kann variiert werden, ebenso wie jeweils die Anteile an Mutation, Modifikation und ihren Kombinationen.

Der aus den in Anhang G.5, Abbildung G.7 bis G.8 dargestellten Vorgaben resultierende Anwendungseinfluss auf die Selektionspopulation der Generation G1 ist zusammenfassend in Abbildung 6.28 dargestellt.

6.10.4.3 Implementierung von Zufallsoperationen

Auch die Zufallsoperationen der Genetischen Operatoren basieren auf Kolonnen von je 65 533 vorgelegten Zufallszahlen (Tabelle 6.16), die dem in Abschnitt 6.4.2 beschriebenen TRNG entstammen und hier ebenfalls als PRNG eingesetzt werden:

Kolonne A enthält Werte von 1 bis zum Größenwert der Selektionspopulation und dient der jeweiligen Auswahl eines Individuums aus dieser.

Kolonne B enthält Werte von 1 bis X-3 und weist einem Operator eine Anwendungsposition im Genetischen Kode eines Individuums zu.

Kolonne C enthält Werte von 1 bis N (49) und ermöglicht den Austausch von Elementen (Mutation).

Kolonne D enthält Werte von 0 bis X-1 (2) und ermöglicht den Austausch von Gehaltsstufen (Modifikation).

Auch hier werden die Kolonnen jeweils schrittweise abgerastert. Da nicht jeder neu generierte Katalysator aufgrund der Diversitätsbedingungen auch ausgewählt werden kann, führt nicht jede Zufallszahlenkombination zum Erfolg. Trotz der großen Anzahl an vorgelegten Zufallszahlen kann es dabei vorkommen, dass Zahlenkolonnen mehrfach abzurastern sind. In diesem Fall

Tabelle 6.16: Zufallszahlenkolonnen zur Anwendung in Genetischen Operatoren: P202G1.

Kolonne A	Kolonne B	Kolonne C	Kolonne D
141	2	36	0
222	1	41	2
60	1	24	0
45	2	47	1
175	3	48	0
79	2	42	1
151	2	26	2
206	3	33	1
33	1	11	2
115	1	10	2
...			

entstehen neue Individuen durch neue Kombinationen unterschiedlicher Zufallszahlen. Darüber hinaus wird hier der in MS-Excel[™] /VBA[™] integrierte PRNG eingesetzt, um gegebenenfalls eine neue Position innerhalb der Zahlenkolonne als Startpunkt zu wählen.

6.10.4.4 Ausgabe der Folgegeneration

Aus der Anwendung der Genetischen Operatoren geht direkt die Folgegeneration hervor. Ihre Größe ist vorab zu definieren. Die etwa für die erste Folgegeneration G2 erforderlichen 480 individuellen Katalysatorzusammensetzungen wurden in Form ihrer jeweils zugrundeliegenden Katalysatorkodierung ausgegeben (siehe Tabelle 6.17).

Nach Dekodierung wurden vergleichbare Visualisierungen der Generation durchgeführt, wie bereits in Abschnitt 6.4 anhand der Parentalgeneration G1 gezeigt. Es können die Elementverteilung über die Generation, über die einzelnen Bibliotheken sowie der Anteil beispielsweise von Elementen der Platingruppe in mono-, bi- oder trimetallisch beladenen Katalysatoren separat betrachtet werden. Zeigte sich hierbei etwa eine zu starke Dominanz eines einzelnen Elements oder ging aus der Bewertung der Folgegenerationen keine Verbesserung hervor, wurden die Optimierungsparameter entsprechend der in der Literatur beschriebenen Erfahrungen^[80, 104] angepasst.

Die in einem letzten Schritt der Optimierungsprozedur erfolgende Sortierung und die Ausgabe der Präparationsvorschrift für den Pipettierroboter wird im folgenden Abschnitt 6.11.3 abschließend behandelt.

Tabelle 6.17: Ausgabe des Kodes der Folgegeneration: P202G2, Positionen 1-10.

Operator	Kode	x_1	x_2	x_3	n_1	n_2	n_3	N_1	X_1	N_2	X_2	N_3	X_3
									[Gew.-%]		[Gew.-%]		[Gew.-%]
1G-Mutation	1474680	2	0	1	26	36	20	Nb	0,8	Ir	0,2		
1G-Mutation	2977133	1	2	2	41	16	40	Tb	0,2	Cs	0,8	Ta	0,8
1G-Mutation	2275828	2	0	2	24	47	8	Mn	0,8	Co	0,8		
1G-Mutation	1764422	2	1	1	31	47	33	Pt	0,8	Yb	0,2	Rh	0,2
2G-Mutation	2080562	1	0	1	23	42	48	Mg	0,2	Zn	0,2		
2G-Mutation	702481	2	1	0	18	26	33	Ho	0,8	Nb	0,2		
2G-Mutation	1257154	0	0	1	11	27	10	Dy	0,2				
2G-Mutation	2165344	0	0	2	35	31	3	Au	0,8				
1G-Modifikation	1970902	1	0	1	25	31	43	Mo	0,2	Tm	0,2		
1G-Modifikation	1759620	0	1	1	31	15	33	Gd	0,2	Rh	0,2		
...													

6.11 Katalysatorpräparation

6.11.1 Trägervorbereitung

Die von der Umicore AG bezogenen Monolith/Träger-Systeme (vergleiche Abbildung 6.2) konnten unmittelbar zur Katalysatorpräparation eingesetzt werden. Es wurde einzig eine vorangehenden Trocknung durchgeführt, um transport- und lagerungsbedingt enthaltene Wasseranteile zu entfernen und eine einheitliche Wasserbeladung über die Beschichtung sicherzustellen.

Die Trocknung erfolgte bei 300°C über 3,5 h und wurde bei maximalem Luftaustausch im Trockenschrank (Fa. Memmert) durchgeführt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur standen die beschichteten Monolithe der Präparation zur Verfügung.¹⁷

6.11.2 Erstellung der *precursor*-Lösungen

6.11.2.1 Auswahl der Vorläuferverbindungen

Über die Auswahl der 49 Elemente/Metallkomponenten und die Festlegung ihrer Gehaltsstufen wurde der Suchraum keinen weiteren Beschränkungen unterworfen. Die zugrundeliegenden Vorläuferverbindungen der 49 Elemente wurden jedoch nach präparativer Heuristik, technischen Interessensschwerpunkten und Verfügbarkeit ausgewählt. Durch den Kooperationspartner vorgegebene Rahmenbedingungen sahen die Auswahl entsprechend einer Prioritätenliste vor:

1. Es müssen Lösungen eines Metallgehalts größer 4,8 Gew.-% einstellbar sein.
 - Zu bevorzugen sind wasserlösliche Salze.
 - Ansätze in schwachen Säuren/Basen (vorzugsweise $\text{HNO}_3/\text{NH}_{3(\text{aq})}$) sind möglich.
 - Alternativ kann Ethanol als Lösemittel eingesetzt werden.
2. Es sind einfache Metallsalze mit nur einer Metall- oder Halbmetallkomponente einer verfügbaren Reinheit größer 99,9% zu verwenden.
 - Zu bevorzugen sind Nitrate.
 - Oxide, Acetate oder Salze weiterer einfacher organischer Säuren (ohne Halogenide, höhere Chalkogenide, N, P) sind möglich.
 - Halogenide oder halogenhaltige Salze sind zu vermeiden.

¹⁷ Im Falle einer nachfolgend erforderlichen Lagerung wurden die bereits getrockneten Monolithe wasserfrei in Polyethylen-Beuteln bei konstanter Außentemperatur gelagert. Bei Überschreitung eines Lagerungszeitraums bis zur Messung von über einer Woche wurde eine erneute Trocknung unter identischen Bedingungen ausgeführt. Gleiche Lagerbedingungen sind des Weiteren auch für bereits imprägnierte Bibliotheken vorgesehen. Zum generellen Einfluss der Lagerungsalterung siehe Abschnitt D.4.

- Sulfate und Phosphate sowie andere S-, P-haltige Salze sollten nicht herangezogen werden.
3. Die Vorläuferverbindungen sollten nicht unterhalb 400°C in die Gasphase übergehen oder sich unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen in flüchtige Stoffe zersetzen.
 4. Die *precursor/precursor*-Lösungen sollten nach Möglichkeit stabil gegenüber Alterung, Carbonatfällungen, Lichteinstrahlung und Oxidation an Luft sein.

Als *precursor*-Datenbank wurde eine Materialdatensammlung des *CRC Handbook of Chemistry and Physics*^[278] zugrundegelegt. Eine Auswahl geeigneter *precursor*-Kandidaten wurde mittels Herstellerinformationen (MSDS, *material safety data sheets*) ergänzt und ihre jeweilige Verfügbarkeit überprüft.¹⁸

Ein Einblick in die resultierende Vorgehensweise bei der *precursor*-Wahl gibt der folgende Abschnitt.

6.11.2.2 Abweichungen von optimalen *precursor*-Eigenschaften

Eine weiterführende, umfassende aber zeitintensive Literaturrecherche sollte nicht erfolgen. Von den Optimalvorgaben abweichende *precursor*-Eigenschaften waren zu tolerieren und präparative Effekte auf das Katalysatorverhalten dem Optimierungsverfahren zu unterwerfen.

Nichts desto trotz stellte die *precursor*-Auswahl unter Berücksichtigung der entsprechenden Kriterien einen zeitaufwendigen und entsprechend limitierenden Prozess dar. In vielen Fällen waren die in der Literatur zugänglichen Informationen unvollständig, Herstellerinformationen wichen von Literaturdaten ab oder geeignetere *precursor* waren nicht oder nicht in ausreichender Menge, ausreichendem Zeitraum oder ausreichender Reinheit verfügbar.

Exemplarisch sind hier anhand von zwei Elementen die Probleme bei Auswahl und Einsatz der Precursoren beschrieben:

Beispiel 1, Vanadium: Als wasserlösliche Vanadiumprecursoren werden in der Literatur bevorzugt Vanadyloxalat, NaVO_3 , KVO_3 , NH_4VO_3 oder V_2O_5 verwendet.^[279] Da Alkoxivanadate aufgrund der Einbringung eines Zweitmetalls auszuschließen sind und das gut lösliche Vandyloxalat nicht in gewünschter Menge und Zeit verfügbar war, wurde auf Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) zurückgegriffen. Es wird somit für die Studie in Kauf genommen, hier nur geringere Metallbeladungen als

¹⁸ Resultierende Datenbanken enthalten für den *precursor* (sofern Informationen verfügbar): *precursor*-Bezeichnung, Formel, Reinheit, Produkt-Nummer, CAS-Nummer, Molare Masse, Molare Masse (Anhydrid), Molare Masse (Metall), Molanteil (Metall), Aggregatzustand/Form, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Zersetzungspunkt, Dichte [g/cm^3 , 20°C], Lösungsmittel, Löslichkeit (Wasser [g/l , 20°C]), Löslichkeitsverhalten, pH [100 g/l], Löslichkeit (Wasser [Chlorid, g/l, 20°C]), EINECS-Nr, UN-Nummer, Gefahrenhinweise sowie verfügbare Mengen und Preise (17.05.2006). Für die Elemente werden aufgeführt: Dichte, Standardreduktionspotential, Verhalten des Oxids.

die designierten 2,4 Gew.-% bei maximaler Lösungskonzentration zu erzielen. Im Zeitrahmen der Suche konnte keine weiterführende Auflistung über die Löslichkeit gängiger Vanadiumprecursoren in organischen Lösemitteln wie Ethanol gefunden werden.

Beispiel 2, Platin: Der bereits in vorangehenden Studien eingesetzte Platinprecursor $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ ist vorgegeben. Informationen über den hiermit maximal einzustellenden Pt-Gehalt einer Lösung liegen nicht vor. Technisch werden Lösungen mit bis zu 4 Gew.-% Pt vertrieben. Lösungen mit dem im Rahmen der Studie designierten Pt-Gehalt von 4,8 Gew.-% ließen sich erstellen und zeigten erst über einen Verlauf von einigen Tagen Alterungserscheinungen in Form von Trübungen. Erste Tests mit der eingesetzten 4,8%-igen Lösung reproduzieren Tests vorangehender Studien, in denen analog beladene Katalysatoren mit geringer konzentrierten Precursorlösungen erstellt wurden.

Nur etwa 30% der Vorläuferverbindungen erfüllten die in Abschnitt 6.11.2.1 angegebenen Rahmenbedingungen optimal. Für Au, Ge, Ir, Nb, Sb, Sn und Ta wurde somit in acht Fällen (14%) auf einen Halogenid-*precursor* zurückgegriffen. Für Ge und Ta ist zudem Ethanol als Lösemittel erforderlich (4%). Ti wurde als Oxalat, Mo, Re, W und V in Form eines Oxid-*precursors* vorgelegt (10%), wobei die wässrigen Lösungen von V und W nicht den geforderten Metallgehalt aufwiesen. Es konnte nur eine geringer konzentrierte, gesättigte Lösung über einem Bodensatz eingesetzt werden. Ebenfalls abweichende Gehalte waren für Re und Nb zu erwarten. Frisch angesetzt entstanden hier suspendierte Niederschläge, die unmittelbar als (*slurry*) zur *iw*-Präparation zu verwenden waren. So konnten insgesamt nur für 92% der Precursoren Lösungen des vorgegebenen Gehalts von 4,8 Gew.-% erzielt werden. Von den hieraus 43 wässrigen Precursorlösungen (88%) erforderten sieben weitere Zusätze von Mineralsäuren aufgrund von Amphoterie oder zur Stabilisierung gegen äußere Einflüsse, wie die Fällung unlöslicher Carbonate durch Einwirkung der Umgebungsluft. Ir, Sb und Sn wurden in salzsaurer Lösung vorgelegt, während Precursorlösungen von Al, Ce, In, Zr mit Salpetersäure anzusetzen waren.

Eine Auflistung der abschließend eingesetzten *precursor*-Verbindungen gibt Anhang F.2, Tabelle F.1. Aus den vorhandenen Daten konnte zudem vorab nur wenig über das Zersetzungsverhalten der Precursoren in Lösung ausgesagt werden. Gleiches galt entsprechend für Art und Verhalten entstehender Produkte oder Intermediate.

Die Anwendung des Algorithmus sah somit vor – ohne dass vorab die Implementierung einer entsprechenden Aufgabe erforderlich war –, Elemente durch ihre Eignung *auch* für das Präparationsverfahren zu bewerten. Bei Nichteignung wurden diese gegebenenfalls für die Bildung der Nachkommengeneration in geringerem Maße berücksichtigt. Eine unbekannte Abweichung des Gehalts etwa konnte unter diesen Voraussetzungen so zunächst ignoriert werden. Sollten *hits* unter Katalysatoren mit von der idealen Präparationsvorschrift abweichenden Komponenten gefunden werden, so kann für diese nach Abschluss des Optimierungsverfahrens eine genauere Charakterisierung des Materials oder des Metallgehalts erfolgen.

6.11.2.3 Lösungsansätze

Generell wurde für alle Ansätze wässriger Lösungen Wasser in HPLC-Qualität ($R = 18\text{ M}\Omega$, Millipore-Filtersystem, Eduard-Zintl-Institut) verwendet. Dies wurde zuvor mit Argon durchspült (für 100 ml H_2O : 100 ml/min, 20 min). Ethanolische Lösungen werden mit absolutem Ethanol (via Destillation von Magnesium/Phthalsäurediethylester, Clemens-Schöpf-Institut) erstellt.

Aus den zur Verfügung stehenden Metallsalzen und Metallsalzlösungen wurden Maßlösungen mit einem Gewichtsanteil des Zielmetalls von 4,8 Gew.-% erstellt. Erlaubte der *precursor* keine exakte Einstellung des Zielgehalts, wurde mit der theoretisch erforderlichen Einwaage gesättigte Lösungen (hier bei: V, W) oder Suspensionen (hier bei: Nb, Re) erstellt. Entsprechend ist die Betrachtung der Untersuchungsergebnisse eines Katalysators stets mit den in den Datenbanken aufgeführten Informationen über *precursor* und Lösungsansatz abzugleichen.¹⁹

Um eine gleich bleibende Qualität aller Lösungen zu erhalten, wurden die Maßlösungen nach Verwendung jeweils unter Argon-Atmosphäre verschlossen und anschließend lichtgeschützt gelagert. Die Lagerbarkeit der einzelnen Precursorlösungen wurde beobachtet und gemäß Tabelle F.5, Anhang F.2.3.2 klassifiziert.

6.11.3 Präparationssequenz der *pseudo-iw.*-Präparation

6.11.3.1 Pipettierrobotik

Die Präparation der individuellen Katalysatoren einer Monolithbibliothek – gemäß der in Abschnitt 5.4.2 beschriebenen *pseudo-iw.*-Methode – erfolgte in zwei grundlegenden Schritten:

1. Es wurden die individuellen Imprägnierlösungen der designierten Katalysatoren erstellt, indem sie durch Mischen der vorgelegten Precursorlösungen zusammengestellt wurden.
2. Nachfolgend wurde die Imprägnierung des *washcoats* durch Aufgabe und Entfernung der Lösungen in beziehungsweise aus dem Monolithkanal durchgeführt.

Nach Ansatz und Vorlage der Precursorlösungen können beide Abschnitte vollständig automatisiert erfolgen. Der hierfür eingesetzte Pipettierroboter (TECAN Miniprep60™) erlaubt in der

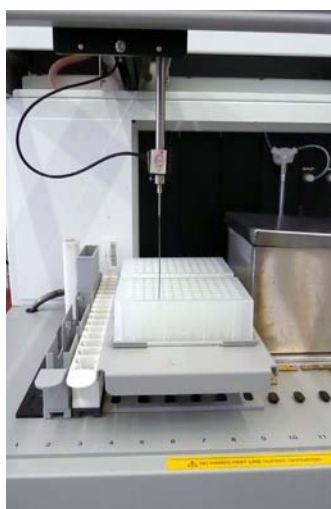
¹⁹ Für jede neu angesetzte Lösung wurde dokumentiert (sofern verfügbar): Element, *precursor*, Vertrieb, Bezeichnung, Produkt-Nummer, LOT-Nummer, Bibliotheksnummer (1. Verwendung), Metallstöchiometrie, Molmasse Metall [g/mol], Molmasse *precursor* [g/mol], Metallgehalt [%], Zielvolumen (Lösung) [ml], Zieleinwaage (*precursor/precursor*-Lösung) [g], Gewicht Maßkolben [g], Gewicht Maßkolben und Einwaage [g], Einwaage (Precursor) [g], Metallgehalt der resultierenden Lösung [Gew.-%], Abweichung des Metallgehalts [%], Art und Volumen der Zusätze, ungefähre pH-Wert (Lösung).



(a) TECAN Miniprep 60™.



(b) Vorlage der precursor-Lösungen.



(c) Präparation der Imprägnierlösungen.



(d) Imprägnierung der Monolithkanäle.

Abbildung 6.29: Einsatz der Pipettierrobotik.

verwendeten Ausführungsform (Abbildung 6.29), definierte Flüssigkeitsmengen bis zu 1000 μl zu dosieren. Durch Flüssigkeitsaufnahme- und Flüssigkeitsabgabeoperationen können wässrige und organische Lösungen entnommen, aufgegeben, vereinigt, durchmischt und entfernt werden (vergleiche Abbildung 6.30 und 6.32).

Das Dosiersystem verwendet PTFE-Schläuche (TECAN) und eine Titan-Pipettierkapillare, die speziell den Anforderungen der Monolithpräparation angepasst wurde (Kapillare AD: 0,95 mm,

ID: 0,69 mm, L: 13,2 cm, ACUFIRM N.m.V.; Halterung: SS Rohr, 1/16", Swagelok Company (einseitig verengt); Fixierung mit Epoxidharz, Doppelkammerspritze, UHU plus, UHU GmbH & Co. KG).

6.11.3.2 Vorlage der *precursor*-Lösungen

Die Pipettierrobotik ist einerseits auf standardisierte Mikrotiterplatten ausgelegt und kann andererseits an frei definierbaren Küvettenanordnungen als Lösungsvorlagen, ebenso wie an die Reaktormatrix des Monolithen angepasst werden. Die Steuerung und Programmierung des Pipettierroboters erfolgte über die geräteeigene Software TECAN Gemini 2.0™.

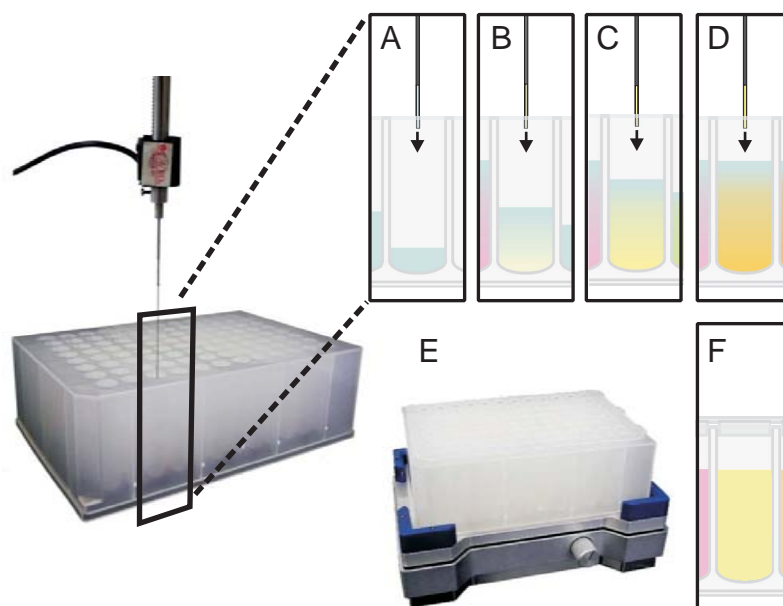
Zur Vorlage der *precursor*-Lösungen wurde eine Halterung konzipiert, die 60 Küvetten Platz bietet (30 Zentrifugengläser, Schott-Duran®, 24 mm, 100 mm; 30 Zentrifugengläser, Schott-Duran®, 16 mm, 100 mm, Carl Roth GmbH + Co. KG). Auf diese wurden die angesetzten Precursorlösungen – je nach Verbrauchsmenge – verteilt. Die Halterung wird in einer Edelstahlwanne positioniert (Abbildung 6.29b), welche mit Argon (1 l/h) durchspült werden kann. In Kombination mit einer entsprechenden Abdeckung kann so die Einwirkung von Licht und Umgebungsluft auf die vorgelegten Lösungen – auch im Zuge der Präparationsroutine – minimiert werden. Nach Abschluss einer Präparation sind zusätzlich alle Lösungsküvetten einzeln verschließbar und die Wanne lichtdicht abdeckbar, um vorgelegte Lösungen auch hier über einen gewissen Zeitraum lagern zu können (vergleiche Tabelle F.5).

6.11.3.3 Erstellung der Imprägnierlösungen

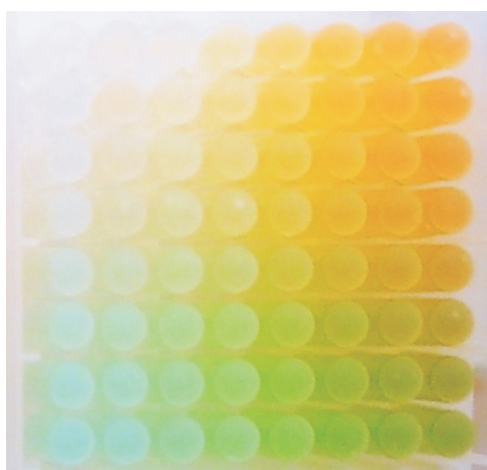
Die Erstellung der Imprägnierlösungen erfolgte in Mikrotiterplatten (96er *deep well*-Platte 1,1 ml PP, unsteril, VWR International Int., Abbildung 6.29c).

Über die Katalysatorzusammensetzung ist die designierte Beladung des *washcoats* mit den enthaltenen Metallkomponenten vorgegeben. Basierend auf der effektiven Wasseraufnahmekapazität von 500 µl/g *washcoat* Al₂O₃ wurde die einzustellende Lösungskonzentration ermittelt. Der Volumenanteil einer *precursor*-Lösung an der zur Imprägnierung in den Kanal aufgegeben Lösungsmischung bestimmt entsprechend den Metallgehalt des Katalysators.

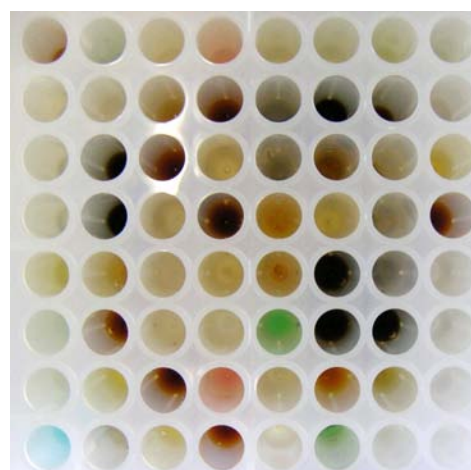
Die Lösung für die beiden redundanten Kanäle des DSM60 wurden zusammen in einer Küvette der Vorlage angesetzt. Pro Kanal wurden 300 µl Lösung aufgegeben. Pro Küvette wurden insgesamt mit Überschuss 700 µl Imprägnierlösung erstellt. Um also – exemplarisch – einen Metallgehalt von 0,2 Gew.-% zu erzielen, mussten etwa 58 µl einer *precursor*-Lösung eindosiert werden. Für einen Katalysator mit 2,4 Gew.-% wurden die 700 µl vollständig durch die *precursor*-Lösung gestellt.



(a) Schematisch: Vorlage des Lösungsmittels (A), Zudosierung von bis zu drei *precursor*-Lösungen (B-D) und abschließendes Vermischen (E) führen zur Imprägnierlösung (F).



(b) Exemplarische Gradientenbibliothek.



(c) Exemplarische Bibliothek des Optimierungsverfahrens.

Abbildung 6.30: Erstellung der Imprägnierlösungen einer Monolithbibliothek.

Die Vorschrift des Pipettierroboters sah dabei ein Vorgehen gemäß Abbildung 6.30 vor. Zur Erstellung der 60 Lösungen einer Bibliothek wurde zunächst, wo nötig, das Lösemittel (hier: H_2O , abs. Ethanol) in alle Küvetten vorgelegt. Anschließend wurden die *precursor*-Lösungen von #1 bis #49 auf die Küvetten verteilt. Zwischenzeitlich erfolgte je automatisiert eine vollständige Reinigung der Pipettierkapillare. Es resultierten die in Abbildung 6.30b und 6.30c dargestellten Lösungsbibliotheken in einer Verteilung gemäß Abbildung 6.34a, Abschnitt 6.11.3.6.

Das Ansetzen der Imprägnierlösungen wurde dabei nach einem Programm der TECAN Gemini

2.0[™]-Steuerung ausgeführt (Anhang G.6.3, Abbildung G.11), welches es erlaubt, die Operationen aus einem externen Arbeitsskript zu laden. Dieses wurde – wie vorangehend angeführt – nach Ausgabe der Folgegeneration ebenfalls über MS-VBA[™] für jede Bibliothek generiert.

6.11.3.4 Entwicklung einer Mehrstufenpräparation

Angesichts der unterschiedlichen Elemente, welche den Suchraum der Studie ausmachen und den unterschiedlichen dafür ausgewählten *precursor*-Lösungen kam es bei der Erzeugung der Imprägnierlösungen und der Kombination einiger dieser unvermeidlich zu Fällungsreaktionen. Die entstandenen Präzipitate beeinträchtigten eine Kontrolle des resultierenden Elementgehaltes des Katalysators und behinderten unter Umständen – etwa durch Verstopfung der Pipettierkapillare – den Ablauf der Präparation.

Im Rahmen der bereits angeführten *precursor*-Recherche (vergleiche Anhang F.2) wurde in diesem Zusammenhang neben der Löslichkeit der Vorläuferverbindung selbst auch nach der Löslichkeit der zugehörigen Chloride sowie nach weitergehenden Einflüssen (wie Carbonatfällung, pH-Sensitivität oder Amphoterie) gesucht, die Fällungsreaktionen hervorrufen können.

Falls beim Zusammenfügen der *precursor*-Lösungen mit Fällungen zu rechnen war, mussten Katalysatoren, die zwei oder mehr Vorläuferverbindungen enthielten, in mehreren Stufen präpariert werden. Ohnehin waren separate Präparationsgänge erforderlich, wenn das zu verwendende Lösemittel abwich. Entsprechend musste – je nach zu präparierendem System – die *pseudo-iw*.-Präparation in bis zu drei unabhängige Sequenzen aufgeteilt werden. Mit der in Tabelle 6.18 dargestellten Sequenz war indes der präparative Durchsatz auf eine Monolithbibliothek beziehungsweise 60 Katalysatoren pro Tag limitiert.

Tabelle 6.18: Abschnitt der Präparationssequenz einer dreistufigen Präparationen.

Imprägnierung, I	<ul style="list-style-type: none"> • ca. 2 h • TECAN-Miniprep60
MW-Trocknung	<ul style="list-style-type: none"> • 300 W, Luft • 5 min + 30 min Abkühlung • Mikrowelle
Imprägnierung, II	<ul style="list-style-type: none"> • bis zu 2 h • TECAN-Miniprep60
MW-Trocknung	<ul style="list-style-type: none"> • 300 W, Luft • 5 min + 30 min Abkühlung • Mikrowelle
Imprägnierung, II	<ul style="list-style-type: none"> • bis zu 2 h • TECAN-Miniprep60
MW-Trocknung	<ul style="list-style-type: none"> • 300 W, Luft • 7,5 min + 15 min Abkühlung • Mikrowelle

Im Einzelnen bedeutete ihre Ausführung, dass in einem ersten Imprägnierschritt alle Kombinationen an Vorläuferverbindungen präpariert werden, deren Lösungen sich soweit bekannt nicht beeinflussen. In einem zweiten Schritt wurden die Imprägnierlösungen erstellt, deren *precursor*-Lösung mit Komponenten der ersten Imprägnierlösung (potentiell) Präzipitate bildet. Gegebenenfalls war ein dritter Imprägnierungsschritt erforderlich, wenn eine weitere Komponente mit keiner der beiden vorangehend zu präparierenden Lösungen kombinierbar war oder diese ein anderes Lösemittel erforderte. Dem MS-VBA™-Skript sind Unverträglichkeitsinformationen vorzulegen, die bei der Erstellung der Präparationsvorgaben zu berücksichtigen sind.

Für die Präparation der Parentalgeneration G1 wurde anhand der zuvor analysierten *precursor*-Daten eine erste Einteilung der Kombinierbarkeiten vorgenommen. Auch hier gilt jedoch, dass das *precursor*-Verhalten vorab für alle 49 Elemente nicht ausreichend aufgeklärt werden konnte. Es kam weiterhin zu Fällungsreaktionen, die 15% der Küvetten/Imprägnierlösungen betrafen. Insgesamt konnten so für 70 Katalysatoren der Startpopulation keine Angaben über den tatsächlich auf den *washcoat* aufgetragenen Elementgehalt gemacht werden.

Eine Analyse hier aufgetretener Fällungserscheinungen erlaubte jedoch, die verantwortlichen Verbindungen/Verbindungskombination zu identifizieren und die dem Skript vorzulegenden Kombinationsverbote zu optimieren. Es resultierte die in Tabelle 6.19 dargestellte Kodierung. Eine Nachpräparation G1NP von 60 der betroffenen Systeme²⁰ zeigte die erfolgreiche Anwendung der optimierten Kodierung. Bei der nachpräparierten Bibliothek wurden nahezu²¹ keine Fällungsreaktionen mehr beobachtet. Die dargestellte Kodierung wurde der Generierung aller nachfolgenden Präparationsskripte der Studie zugrundegelegt.

²⁰ Die nachträgliche Vergabe einer Qualitätsbewertung von $Q = 0$ für die betroffenen Systeme erlaubte, diese durch die Resultate der Nachpräparation sowie in folgenden Generationen durch aktuelle Daten zu ersetzen. Dies wurde erneut nach Generation 2 angewandt, um in G2NP eine Re-Neupräparation mit einem veränderten Re-*precursor* zu integrieren.

²¹ Ausnahme stellte der Antimon-*precursor* dar, welcher bei Erhöhung des pH-Wertes ausfällt. Abhängig des einzustellenden Sb-Gehaltes und der benötigten *precursor*-Konzentration kann es zu Fällungen kommen.

Tabelle 6.19: Kodierung der *precursor*-Lösungen zur Mehrstufenpräparation.

(a) Kodierung.		(b) Dekodierung.			
Eigenschaft	Kode	Kodierung			Präparation Schrittzahl
		c_{n_1}	c_{n_2}	c_{n_3}	
Element mit löslichen Halogeniden/Nitraten	1	1	3	1	1
Element zeigt Halogenidfällung	2	2	2	1	1
Halogenid- <i>precursor</i>	3	2	3	1	2
<i>precursor</i> erfordert organisches Lösemittel (Ta)	4	2	4	1	2
<i>precursor</i> erfordert Einzelpräparation (Mo, Pd, Ti, V, W)	5	2	3	5	3

Löst die Mehrstufenpräparation das Problem auftretender Fällungen, so kann allerdings nichts über ihren Einfluss auf das Katalysatorverhalten ausgesagt werden: Gelegentlich über die Studie auftretende geringe Fällungsreaktionen in aus dem Monolith entfernten *precursor*-Lösungen etwa indizieren eine geringe Rücklösung der zuvor aufgebrauchten Vorläuferverbindungen. Die (individuellen) Auswirkungen der Präparationsreihenfolge etwa auf die Acidität des Trägermaterials oder abschließend auf den resultierenden Metallgehalt im Kanal blieben unklar. Es wurden daher Katalysatoren gleicher Zusammensetzung mit unterschiedlicher Präparationssequenz zur Präparation in Folgegenerationen sowie als Redundanzen innerhalb einer Generation zugelassen.

6.11.3.5 Generierung und Vorlage der Präparationsskripte

Ausgehend von den über Genetische Operatoren und Diversitätsprüfung resultierenden Codes wird in einem letzten Segment der Optimierungsprozedur die für jedes Element erfolgte Kompatibilitätskodierung vorgelegt. Es wird die Anzahl erforderlicher Präparationsschritte berechnet und die Art des benötigten Lösemittels ermittelt. Anhand dieser Informationen erfolgt eine Sortierung, die eine Begrenzung der Anzahl der Bibliotheken auf ein Minimum ermöglicht, für die eine Mehrstufenpräparation erforderlich ist (Abbildung G.9, Anhang G.6). Katalysatoren, die einen, zwei oder drei Präparationsschritte benötigen, wurden jeweils in Bibliotheken mit analog zu präparierenden Systemen zusammengefasst, so dass Bibliotheken entstanden, die insgesamt nur einen, zwei oder drei Präparationsgänge benötigen. Analog wurde bei Vorläuferverbindungen in ethanolischer Lösung sowie frisch anzusetzenden Lösungen verfahren. Diese waren somit nur einmal für eine Bibliothek vorzulegen. Die aus dieser Strategie entstehenden Nachteile, wie eine Aufhebung einer statistischen Verteilung über die Generation, sind aufgrund der Kontrollinstrumentarien des DSM als vernachlässigbar gegenüber dem Vorteil der Zeitersparnis zu bewerten.

Nach abschließender Vorgabe der Informationen über Vorlage- und Lösungsposition der *precursor*-Lösungen konnte das Präparationsskript erstellt werden (Abbildung G.10, Anhang G.6). Hierzu wurde die erste Komponente der Zusammensetzung analysiert und ihr die weiteren Komponenten zugeordnet, deren Lösungen/deren Kodierung eine Präparation im gleichen Schritt zulassen. Analog wurde – falls erforderlich – mit der nächst folgenden, verbleibenden Komponente verfahren. So resultierten Systeme, die in einem, zwei oder drei Schritten zu präparieren waren und bei gleicher Zusammensetzung eventuell eine abweichende Präparation erforderten.

Integriert in die TECAN Gemini 2.0[™]-Steuerungssoftware (Abbildung G.11) wurden anhand der Skripte (ein Beispiel ist in Anhang G.6.2 gezeigt) gemäß Abschnitt 6.11.3.6 alle zur Präpara-

tion der Monolithbibliothek benötigten Lösungsbibliotheken erstellt, mit denen die einzelnen Imprägnierschritte ausgeführt wurden.

Standardisiert in die erste Lösungsbibliothek wurden — neben den Imprägnierlösungen der 60 Katalysatoren – die Imprägnierlösungen für den Referenzkatalysator (je in zwei Küvetten: 116 μl Pt-*precursor*-Lösung auf 584 μl H₂O) sowie zwei Küvetten mit 700 μl H₂O für die vier Blindkanäle integriert.

6.11.3.6 Imprägnierung der Monolithkanäle

Um die Kanäle des Wabenkörpers als individuelle Präparationsgefäße nutzen zu können, musste die Kanalmatrix einseitig abgedichtet werden. Hierzu wurde der getrocknete Wabenkörper zunächst begutachtet, die Seite mit den geringsten geometrischen Abweichungen ausgewählt und als Unterseite markiert (\downarrow). Die offenen Frontflächen des Wabenkörpers wurden mit handelsüblichem Schmirgelpapier bearbeitet, um anhaftenden *washcoat* zu entfernen und die Kanten der Wabe an den Kanaleingängen freizulegen. Die Bearbeitung erfolgte beidseitig, um den Übertritt von Lösungen von einem Kanal in einen benachbarten über Kapillareffekte im *washcoat* zu vermeiden.

So bearbeitet, erfolgte die Abdichtung der Matrix über die Einspannung des Wabenkörpers in eine Haltevorrichtung (Abbildung 6.31), die die Unterseite des Wabenkörpers gegen eine inerte Membran (Kalrez[™], degussa) presst (Abbildung 6.31c). Um der Membran eine entsprechende Anpassung an die Geometrie der unteren Frontfläche zu ermöglichen, war dieser Knetmasse unterlegt, die bei Anpressen des Monolithen eine exakte Abdichtung aller Kanäle bewirkt (Ab-

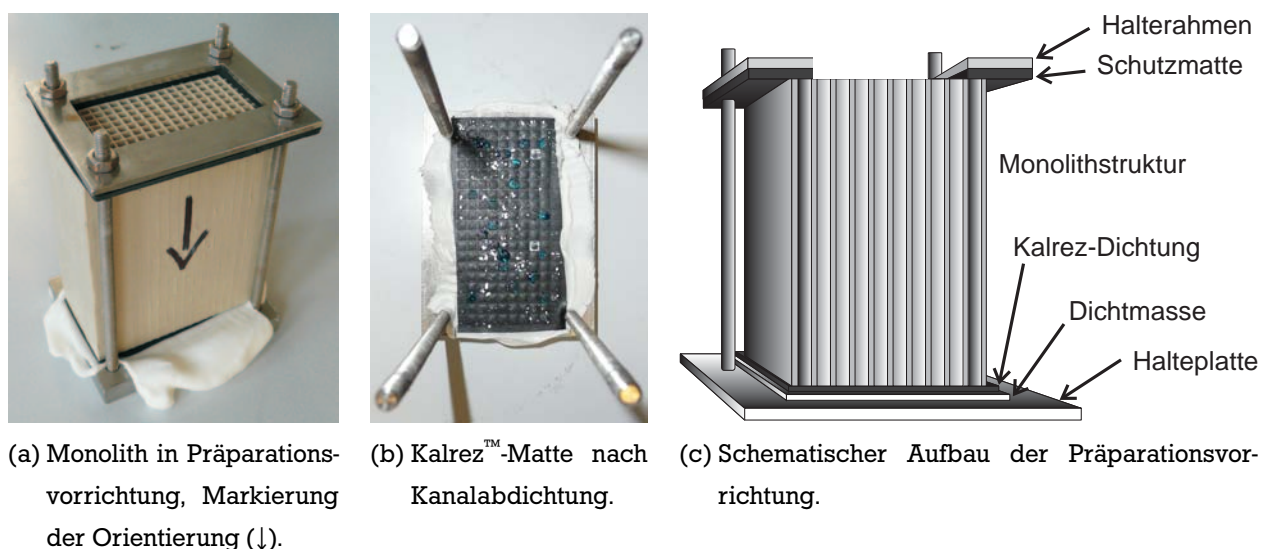


Abbildung 6.31: Abdichtung des Monolithen zur Präparation.

bildung 6.31b). Tests der Halterungs- und Dichtungsgeometrie ergaben eine erfolgreiche Abdichtung der einzelnen Kanäle untereinander selbst über einen Zeitraum von 24 h hinweg.

In der Haltevorrichtung wurde der Monolith in die Pipettierrobotik eingespannt. Die Kanalgeometrie ist der Robotik-Software analog einer Küvettenanordnung vorgegeben. Sie kann der aktuellen Geometrie der Matrix angepasst werden.

Die effektive *pseudo-iw.*-Präparation erfolgte nach dem in Abbildung 6.32 dargestellten Schema.

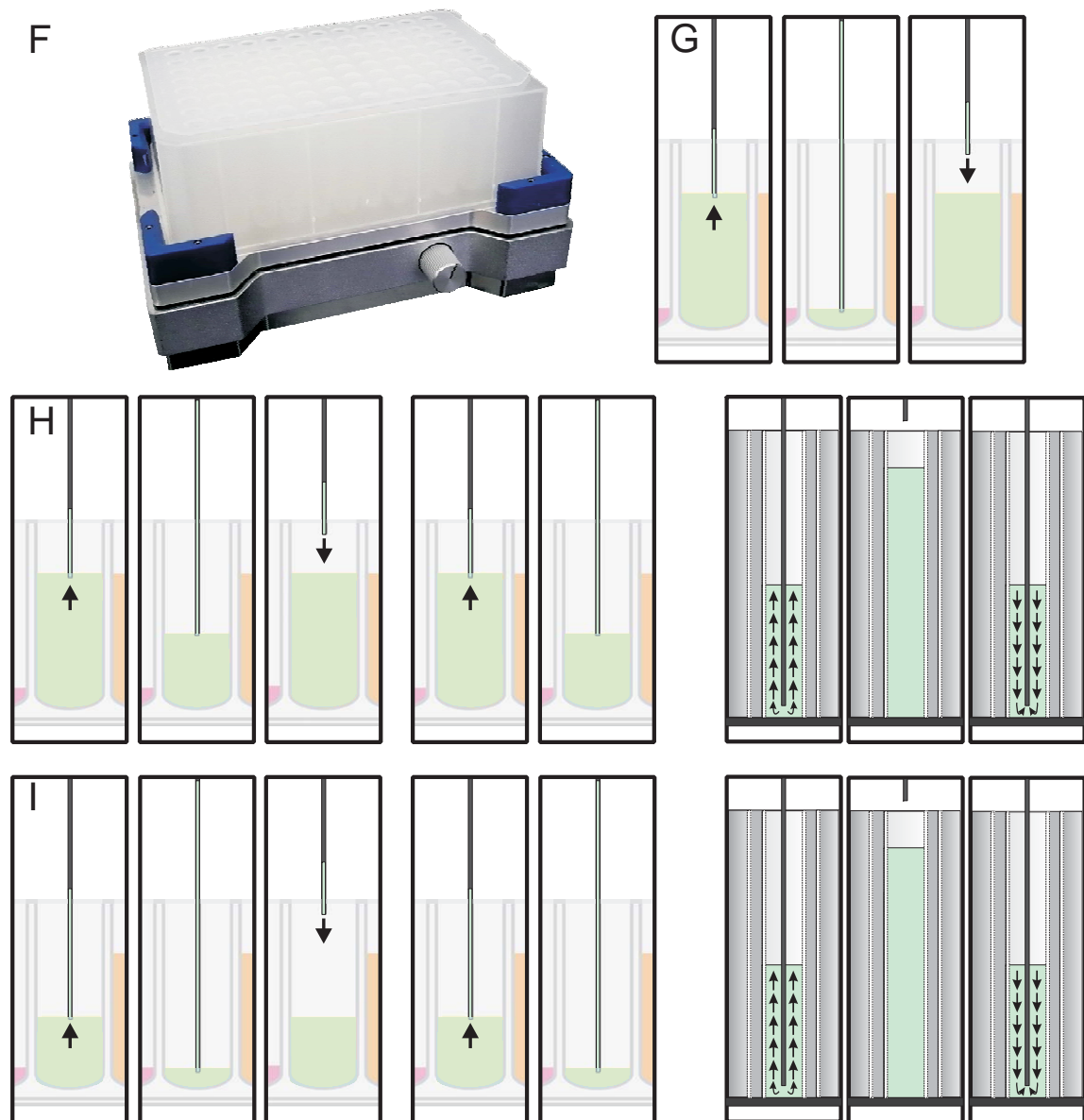


Abbildung 6.32: Experimenteller Ablauf der *pseudo-iw.*-Präparation – Durchmischen der Imprägnierlösung durch Verwendung einer Schüttelplatte (F), Durchmischen durch Aufnahme und Abgabe von 600 µl (G), Durchmischen durch Aufnahme und Abgabe von 300 µl und Präparation des ersten Kanals (H), Durchmischen durch Aufnahme und Abgabe von 300 µl und Präparation des zweiten Kanals (I).

Tabelle 6.20: Präparationsdauer pro Monolithkanal.

Aktion	Dauer [s]
Pumpen der Lösung in den Kanal	$3,4 \pm 0,1$
Verweildauer	$2 \pm 0,1$
Heben und Senken der Kapillare	$1,6 \pm 0,1$
Absaugen der Lösung aus dem Kanal	$6,6 \pm 0,1$

Aus der entsprechenden Vorlageplatte wurden die erstellten Imprägnierlösungen in die Monolithkanäle dosiert. Zuvor wurden die vorgelegten Lösungen durch Anwendung eines Vortexers (minimale Anwendungsdauer 20 min) durchmischt. Unmittelbar vor Aufgabe der Lösungen in den Monolithkanal erfolgte jeweils eine weitergehende Durchmischung mittels Auf- und Abgabeoperationen der Pipettierkapillare. Die Zeiten für die Operationen der effektiven Imprägnierung sowie die Standzeit der Lösungen im Monolithkanal können Tabelle 6.20 entnommen werden.

Die unmittelbar vor Aufgabe erfolgte aktive Durchmischung hatte signifikanten Einfluss auf die Qualität der erhaltenen Umsatzdaten. Wie Abbildung 6.33 anhand des Vergleichs der Referenzkanäle über mehrere Bibliotheken zeigt, existieren auch nach Lagerung auf dem Vortexer Konzentrationsgradienten in der Küvette. Die resultierenden, unterschiedlich konzentrierten Im-

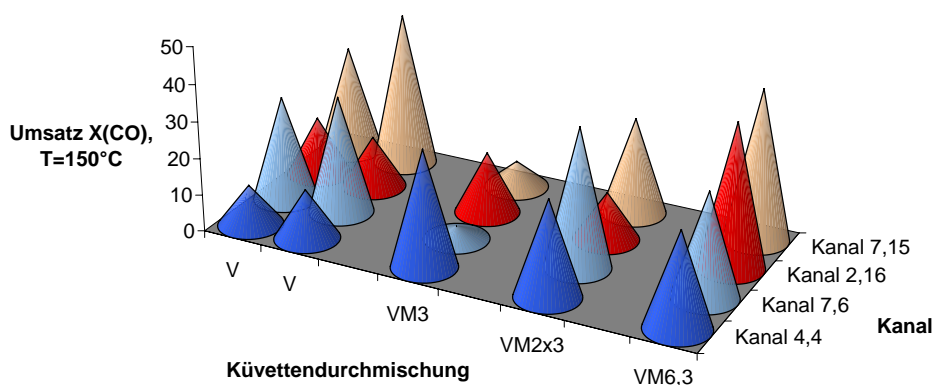


Abbildung 6.33: Einfluss der Küvettedurchmischung auf die Katalysatorqualität – Verhalten der vier Kanäle eines 0,4 Gew.-% Pt-Referenzkatalysators einer Bibliothek in Abhängigkeit der unmittelbar vor der Imprägnierung erfolgten Küvettedurchmischung: Durchmischung mit Vortexer (V), Durchmischen durch Aufnahme und Abgabe von $300 \mu\text{l}$ (M3), Durchmischen durch zweimalige Aufnahme und Abgabe von $300 \mu\text{l}$ (M2x3), Durchmischen durch zweimalige Aufnahme und Abgabe zunächst von $600 \mu\text{l}$ und abschließend von $300 \mu\text{l}$ (M6,3).

prägnierlösungen der ersten und zweiten Entnahme beziehungsweise des ersten und zweiten Kanals des DSM60 führten zu eindeutigen Abweichungen. Erst die vorangehende Aufnahme und Abgabe des Küvettenvolumens, kombiniert mit der vor jeder Messung erfolgenden Aufnahme und Abgabe des Imprägniervolumens führten zu vergleichbaren Resultaten der beiden Kanäle.

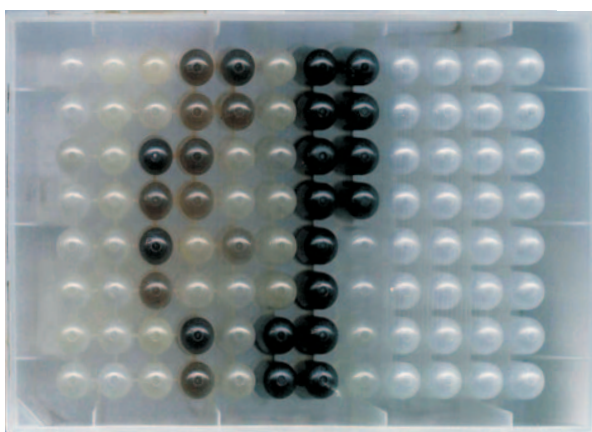
Die Operationen der Imprägnierung wurden mit den Modulen der Gemini™-Steuerung realisiert (siehe Anhang G.6.4, Abbildung G.12). Gemäß der vorgegebenen Prozedur wurden Lösungen auf die Kanäle verteilt. So wurde, wie in Abbildung 6.34 dargestellt, die Verteilung des DSM60 auf den Monolithen erstellt (siehe Abbildung 6.34d). In Folge wurden die Imprägnierlösungen 1-60 sowie die Lösungen der Referenz und der Blindkanäle auf die korrespondierenden Positionen in der Wabe aufgeteilt. Nach Entfernung aus den Kanälen wurden die verbleibenden Lösungen in einer zweiten Mikrotiterplatte (Ablageplatte, Aufteilung analog Abbildung 6.34a) wieder vereinigt. Der Füllstand der einzelnen Küvetten gab Hinweise, ob Präparationen einzelner Kanäle fehlerhaft waren.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	1	9	17	25	33	41	49	57				
B	2	10	18	26	34	42	50	58				
C	3	11	19	27	35	43	51	59				
D	4	12	20	28	36	44	52	60				
E	5	13	21	29	37	45	53	#				
F	6	14	22	30	38	46	54	#				
G	7	15	23	31	39	47	55	*				
H	8	16	24	32	40	48	56	*				

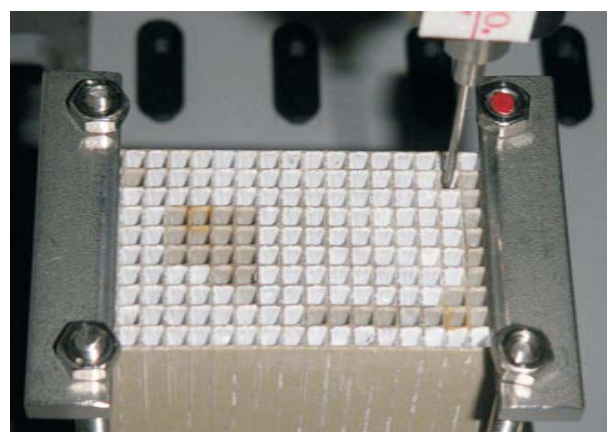
(a) Vorlage in der Titerplatte.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	19	18	17	16	15	14	13	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	20	40	39	38	37	36	35	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	21	41	54	53	52	51	34	12
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	22	42	55	60	59	50	33	11
5	37	17	4	3	2	11	28	51	23	43	56	57	58	49	32	10
6	36	16	15	14	13	12	29	52	24	44	45	46	47	48	31	9
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	25	26	27	28	29	30	#c	8
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	1	2	3	4	5	6	7	*d

(b) DSM-Verteilung auf die Monolithbibliothek.



(c) Lösungen einer Bibliothek.



(d) Präparation der Bibliothek.

Abbildung 6.34: Vorlage zur Realisierung einer Monolithbibliothek nach doppeltem Schneckenmuster (DSM).

6.11.3.7 Trocknung

Gemäß dem positiven Effekt auf die Qualität und Vergleichbarkeit der Katalysatoren (Abschnitt 5.4.3) wurde auch in der vorliegenden Arbeit an der Mikrowellentrocknung der Monolithe festgehalten. Im Rahmen der Mehrstufenpräparation erfolgte eine Trocknung der Bibliothek nach jedem Präparationsgang (gemäß Tabelle 6.18). In vorangehenden Evaluierungsstudien hatte sich gezeigt, dass dies mitunter eine hohe Belastung für das Material des Wabenkörpers darstellt (vergleiche Anhang D.5.1). Die jeweilige Trocknungsdauer wurde in Folge auf 5 min pro Zwischentrocknungs- und 7,5 min im abschließenden Trocknungsgang reduziert. Die hiermit erzielte Trocknung zu über 90% (Tabelle D.1, Anhang D.5.1) ist als ausreichend anzusehen. Ebenfalls aus diesen Untersuchungen resultierte die möglichst spannungsfreie Lagerung, wie sie in Abbildung 6.35 dargestellt ist.

6.11.4 Formierung

Der Mikrowellentrocknung folgte eine Sequenz an Formieroperationen, die uniform für die Katalysatoren der Bibliothek ausgeführt wurden. Einer initialen Kalzinierung bei 400°C im Luftstrom folgte eine Reduktion bei 400°C im Wasserstoffstrom sowie eine Konditionierung bei 500°C erneut im Luftstrom.

Der Aufbau der Formierapparatur ist in Abbildung 6.36 zu sehen, ihr schematischer Aufbau ist in Abbildung 5.5 und Abbildung F.3, Anhang F.3.1.2 dargestellt. Die Temperaturregelung erfolgt



Abbildung 6.35: Mikrowellentrocknung des Monolithen – ↓ markiert Vorderseite und Unterseite bei der Präparation sowie die im Rahmen der Messung dem SAD zugewandte Seite.

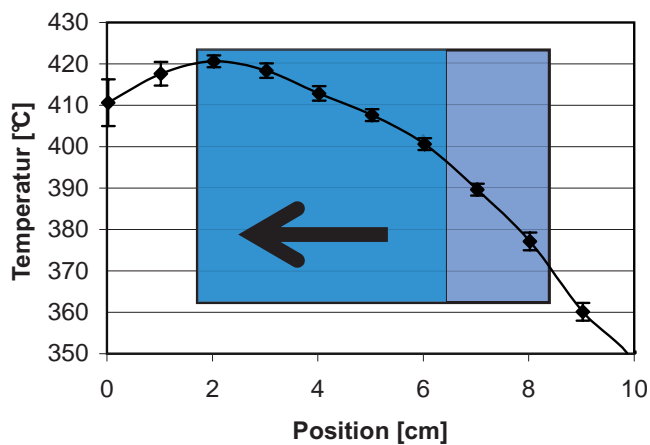


(a) Formierreaktor.

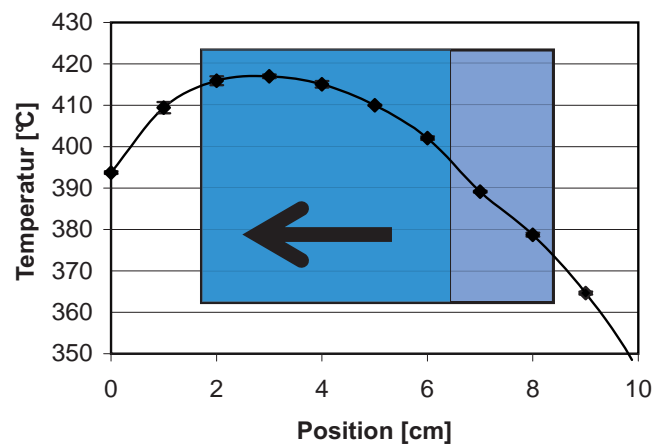


(b) Positionierung des Monolithen in der Formiereinrichtung.

Abbildung 6.36: Verwendung der Formiereinrichtung.



(a) 400°C, im Luftstrom.



(b) 400°C, im Wasserstoffstrom.

Abbildung 6.37: Temperaturprofil über den Monolithen im Zuge der Formierung – Temperaturvorgabe 400°C, Messung in zentralem Kanal unter verschiedenen Gasströmen (Standardpräparationsbedingungen, Monolithausrichtung (↓) entgegen dem Gasstrom, gelb/orange: Monolithposition in der Formierapparatur. Screening-Bereich).

über ein an der Innenwand der Apparatur befestigtes Thermoelement.²²


Zur Bewertung der Präparationsqualität wurden axiale Temperaturprofile (entlang eines zentralen Monolithkanals) über einen unbeschichteten Leermonolithen aufgenommen. Abbildung 6.37a zeigt das unter Luftdurchströmung bei 400°C aufgenommene Temperaturprofil über den Monolithen. Über die Monolithkanäle besteht somit vom Gaseintritt auf der Monolithunterseite (circa 420°C) zum Gasaustritt (circa 365°C) auf der Oberseite ein Temperaturgefälle von 55°C. Der für das Screening relevante Bereich vom Gaseintritt bis zu einer Kanaltiefe von 48 mm erfährt im Rahmen der Kalzinierung ein Temperaturgefälle von 25°C (50 mm, circa 395°C). Ein vergleichbares Profil zeigt sich für die Reduktion im Wasserstoffstrom (Abbildung 6.37b), wobei vom Gaseintritt (circa 415°C) zum Gasaustritt (circa 370°C) ein Temperaturgefälle von 45°C und über die relevante Strecke (50 mm, circa 395°C) von 20°C besteht.

In beiden Fällen existiert zwar eine deutliche Wärmetönung über den Wabenkörper. Zur Bewertung ist jedoch zu vermerken, dass diese Gradienten alle Kanäle in gleicher Weise treffen und somit kaum Einfluss auf die relativen Ergebnisse besitzen. Entstehende Fehler werden durch das Schneckenmuster-Design aufgedeckt oder ihr Einfluss minimiert.

Einblicke in die aus den einzelnen Formierstufen resultierenden Kanäle, beziehungsweise eine optische Beurteilung einer *precursor*-/Elementverteilung erlaubt eine in Anhang D.5.2 beschriebene Teilarbeit.

Weder für Trocknung noch Formierung ist das Verhalten der einzelnen Vorläuferverbindungen oder Elemente und umso weniger ihrer Kombinationen bekannt. In welcher Form die Elemente abschließend vorliegen, oder ob ihr Gehalt durch die intermediäre Bildung flüchtiger Komponenten vom designierten Metallgehalt abweicht, ist nicht Gegenstand der Untersuchung. Die Bewertung der Katalysatoren und ihr Einfluss auf das Optimierungsverfahren beruht ausschließlich auf dem in den nachfolgenden Messungen resultierenden Umsatzverhalten. Katalysatoren,

²² Im Rahmen der Präparation wurden dokumentiert (sofern verfügbar): Monolith-Nummer, Monolith Typ, Hersteller, Beschichtung, Beschichter, Phasen-Nummer P, Generationsnummer G, Bibliotheksnummer S; **Trocknung**: Datum, Art, Volumenstrom V [l/h], Temperatur T [°C], Temperaturrampe T/t [°C/h], Zeit t [h], Schmirgel-Körnung; **IW**: Datum, Präparation, Muster, Referenz, Gerät, Software, Misch-Skript [*.gem], Worksheet [*.gwl], Kapillare, Vorlage, Hersteller, Wasser, Organik, Fällungen, Belade-Skript [*.gem], Volumen/Kanal [μ l], Kapillare, Hersteller, Mischtyp, Vortexer, Zeit auf Vortexer t_{vort} [min], Monolith-Dichtung; **MW-Trocknung**: Monolith-Orientierung, Datum, Art, Temperatur T [°C]/Leistung P [W], Zeiten t [min], Abkühlzeit [min], Präparations- und Trocknungsgänge; **Kalzinierung**: Datum, Gerät, Gas, Volumenstrom V [l/h], Temperatur T [°C], Temperaturrampe T/t [°C/h], Zeit t [h], Abkühlung; **Reduktion**: Datum, Gerät, Gas, Volumenstrom V [l/h], Temperatur T [°C], Temperaturrampe T/t [°C/h], Zeit t [h], Abkühlung; **Konditionierung**: Datum, Gerät, Gas, Volumenstrom V [l/h], Temperatur T [°C], Temperaturrampe T/t [°C/h], Zeit t [h], Abkühlung; Formierdaten [*.mwt]; **1. Messung**: Startdatum, Startuhrzeit, Dateiname; Kommentare: Änderung, Probleme Präparation, Probleme Formierung.



die unter stark reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen partiell entfernt werden, ihre Aktivität verlieren oder die Aktivität anderer Komponenten negativ beeinflussen, wird im Sinne der Zielfunktion nur eine geringe Güte zugewiesen.



7 Verlauf des Optimierungsverfahrens

Ergebnisse und Diskussion der durchgeführten Arbeiten.

7.1 Fortschritt des Optimierungsverfahrens

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden unter Integration des 128-Kanal-Monolithreaktors sechs Katalysatorgenerationen produziert und untersucht (Abbildung 7.1). Ausgehend von der statistisch generierten Startpopulation G1 gingen die Generationen G2 bis G5 aus dem angewandten Genetischen Algorithmus (GA) hervor. Für Generation G6 wurden abschließend die besten 60 Systeme der vorangegangenen Generationen direkt vergleichend untersucht.

Im Verlauf des Verfahrens konnten mit jeder Folgegeneration neue Systeme gefunden werden, welche die zuvor betrachteten Katalysatoren in Bezug auf Qualität oder Fitness gegenüber der

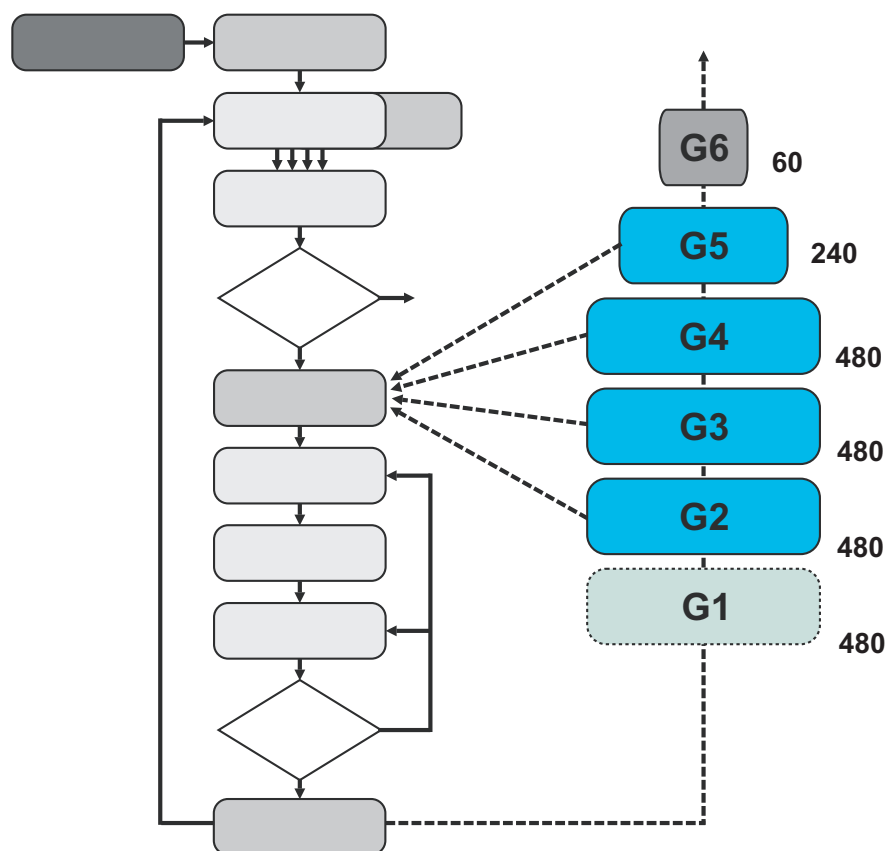
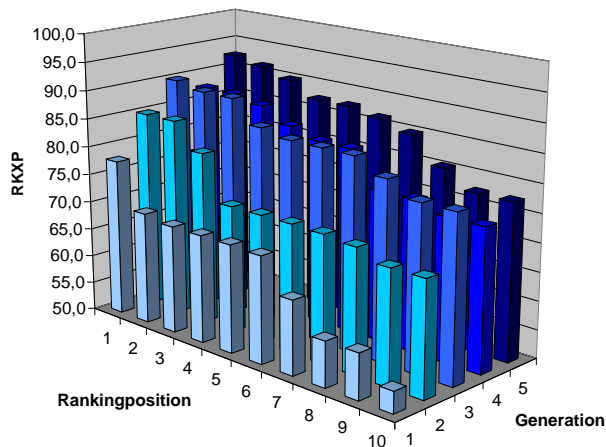
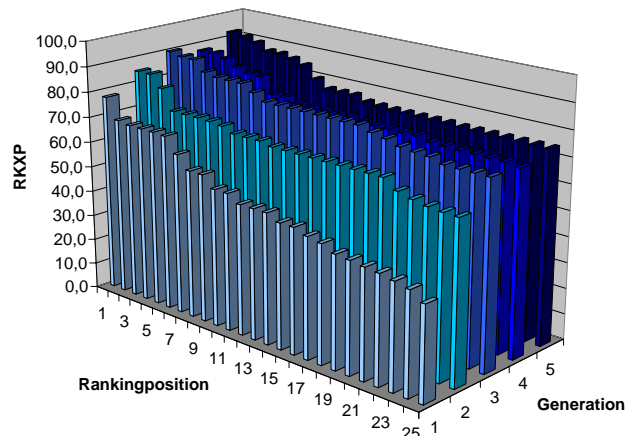


Abbildung 7.1: Verlauf des durchgeführten Optimierungsverfahrens – erzeugte Generationen und ihre Populationsgrößen.

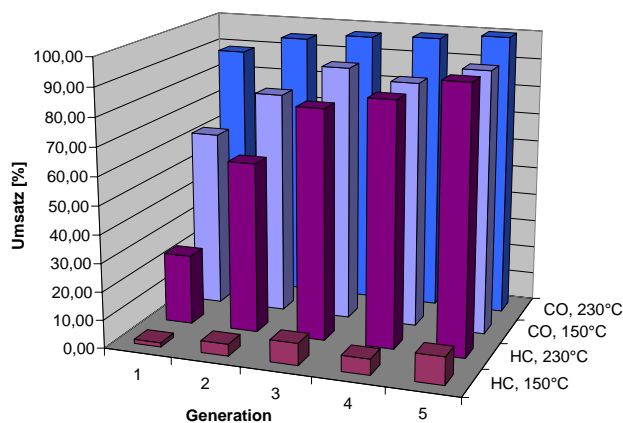


(a) Rankingausschnitt: Position 1-25.

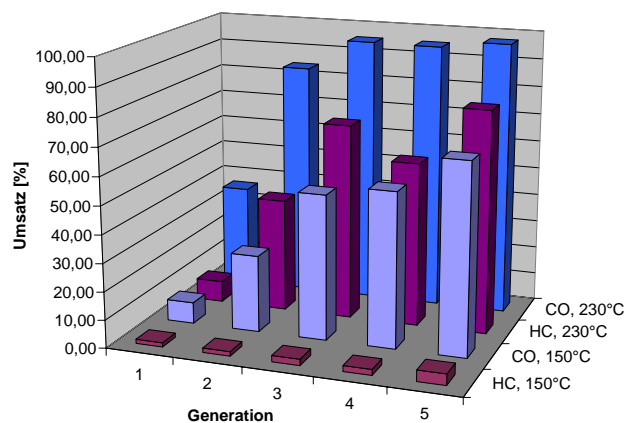


(b) Rankingausschnitt: Position 1-10.

Abbildung 7.2: Verbesserung der maximal erzielten Katalysatorgüte im Verlauf des Verfahrens – Betrachtung der vorderen Rankingpositionen über die Generationen G1-G5.



(a) Darstellung der besten Individuen.



(b) Zusammenfassung der besten 100 Individuen.

Abbildung 7.3: CO- und HC-Umsätze der je Generation am besten bewerteten Systeme an den beiden Messpunkten.

Zielfunktion übertrafen. Abbildung 7.2 zeigt den Fortschritt des Optimierungsverfahrens anhand des über die Generationen ansteigenden Rankingkriteriums RKXP – hier exemplarisch für die jeweils am besten bewerteten Katalysatoren des Datensatzes. Abbildung 7.3 gibt ergänzend den zugrundeliegenden Anstieg des CO- und HC-Umsatzes des jeweiligen Katalysators der Rankingposition #1 wieder.

Bereits über die ersten drei Generationen erreichte die Zielfunktion einen Wert, der sich nahe an der im Folgenden als optimal gefundenen Lösung befand. Das ausgeführte Optimierungsverfahren repräsentiert so – entsprechend den Beschreibungen in der Literatur von *Holena*^[110] oder *Clerc et al.*^[104] – das für Evolutionäre Algorithmen typische Verhalten dieser Verfahrensklasse.

7.1.1 Einordnung des ausgeführten Verfahrens

Wie Tabelle 7.1 zu entnehmen, wurden mit insgesamt 40 Monolithbibliotheken rund 4 800 Katalysatoren und mehr als 2 000 individuelle Katalysatorzusammensetzungen hergestellt und untersucht. In Anbetracht des Suchraums konnte eine Optimierung mit der Untersuchung von nur 2 028 der insgesamt 166 650 Individuen des Suchraums (1,2%) erreicht werden.

Tabelle 7.1: Mess-Statistik der prozessierten Generationen – Anzahl an Messungen, Katalysatoren und Systeme der Datensätze.

Generation G	1	1NP	2	2NP	3	4	5	6
Bibliotheken	8	1	8	1	8	8	4	2
Populationsgröße PS	480	60	480	60	480	480	240	60
Datensatzgröße	480	480	894	896	1348	1803	2029	2029
Anzahl Katalysatoren	480	480	960	960	1440	1920	2160	2160
Ersetzte Katalysatoren	0	0	66	64	92	117	131	131
Getestete Katalysatoren	480	540	1020	1080	1560	2040	2280	2340
Getestete Kanäle	960	1080	2040	2160	3120	4080	4560	4740
Getestete Kanäle (inkl. Referenz)	992	1116	2108	2232	3224	4216	4712	4898
Getestete Kanäle (Bibliothek)	1024	1152	2176	2304	3328	4352	4864	5056

Tabelle 7.2: Publizierte Anwendungen Evolutionärer Algorithmen mit experimentellen HTT – Vergleich der Zielgrößen, Suchraumdefinition, Populationsgröße PS, HT-Reaktionen und Anzahl der untersuchten Generationen G.

Zielreaktion	Größe	Suchraum	G	PS	Reaktor	Literatur
Oxidative Dehydrierung von Propan	$X_{C_3H_6}$	quinternäre Mischoxidkatalysatoren, 8 Primärkomponenten	4	56	6fach-U-Rohr Reaktor	Baerns et al. ^[7, 165]
Totaloxidation von Propan	$X_{C_3H_6}$	quinternäre Katalysatoren auf TiO_2 , Fe_2O_3 , 8 Aktivkomponenten	3	60 (G1)	Multi-Tube-Reaktor, Array-Mikroreaktor	Rodemerck et al. ^[169]
	$X_{C_3H_6}$	quinternäre Katalysatoren auf TiO_2 , 8 Aktivkomponenten		45 (G2-3)	Multi-Tube-Reaktor, Array-Mikroreaktor	
HCN-Synthese (Methan, NH_3)			7	92	48-Kanal-Festbettreaktor	Moehmel et al. ^[170]
V-freie ODHE	$Y_{C_2H_4}$	Katalysatoren auf $\alpha-Al_2O_3$, 13 Komponenten	10	60	64-Kanal-PFR	Grubert et al. ^[168]
WGS-Reaktion		Wahl aus Hauptkomponente (11), Edelmetall (4), Promotor (4), Träger (4)	7	72	64-Kanal-PFR	Grubert et al. ^[11]
WGS-Reaktion, Cu-limitierte Katalysatoren		Wahl aus Hauptkomponente (11), Edelmetall (4), Promotor (4), Träger (4)	3	36	64-Kanal-PFR	
Paraffin-Isomerisierung	X_{n-Pent}, S_{i-Pent}	Pt-Katalysatoren mit Promotor (7), Aziditätszentrum (4), Träger (3)	3	24	16-Kanal-PFR	Corma et al. ^[171, 172]
Partielle Oxidation von Isobutan zu Methacrolein	$S_{MA}, X(C_4=1\%)$	Mischoxidkatalysatoren, 8 Primärkomponenten	3	30	16U-PCFR	Paul et al. ^[9]
CO-Oxidation		Sol-Gel-Katalysatoren		529	ecIRT-Platten	Kirsten et al. ^[147]
Totaloxidation von CO und HC	X_{CO}, X_{HC} , Preis	ternäre Katalysatoren auf $\gamma-Al_2O_3$, 49 Komponenten, 3 Gehaltsstufen	5(6)	480	128-Kanal-Monolithreaktor	Breuer et al. ^[68]
HC-SCR	$Y_{N_2, max}, T(Y_{N_2})$	8 Hauptelemente, 2 Promotoren auf Al_2O_3	7	24	49fach-PFR	Gobin et al. ^[280]

Tabelle 7.2 stellt Populationsgröße, Suchraum und Fortschritt (Generationen) des ausgeführten GA einigen in der Literatur publizierten Anwendungen gegenüber. Sie gibt einen Überblick über die publizierten Verfahren, welche Genetische Algorithmen in direkter Verbindung mit apparativen Hochdurchsatztechnologien zur Katalysatorevaluierung kombinieren.

Mit den hier untersuchten 49 Elementen wurde keine Selektion an Komponenten zugrundegelegt, die aufgrund heuristischer Erwartungen ausgewählt wurde. Ohne Einschränkung ihrer Kombinationen, etwa durch Gruppierung in Promotoren und Aktivkomponenten, wurde ein gewünschtes Minimum an vorangehenden Erkenntnissen zugrundegelegt. Die Anwendung konnte somit frei innerhalb eines vergleichsweise großen Suchraums erfolgen und der Verlauf des Verfahrens – ohne eine initiale Steuerung – bildete die Grundlage zur Bewertung der Kombination von Optimierungsverfahren und der Technologie des 128-Kanal-Monolithreaktors.

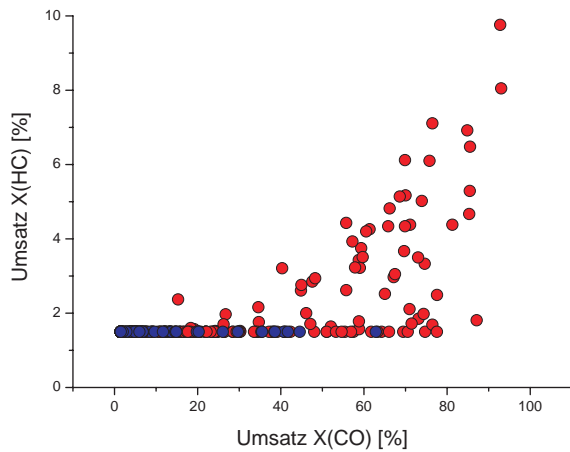
7.1.2 Entwicklung der Generationen

Im Sinne der angestrebten Mehrkriterienoptimierung zeigt Abbildung 7.4 die zu optimierenden katalytischen Zielgrößen – die totaloxidative Umsetzung von CO und HC in einem mageren Abgasgemisch. Die dargestellte Pareto-Auftragung zeigt den Fortschritt des Optimierungsverfahrens. Über die Generationen hinweg erfolgte eine Migration der erhaltenen Messergebnisse hin zu einem eindeutig optimalen Umsatzverhalten.

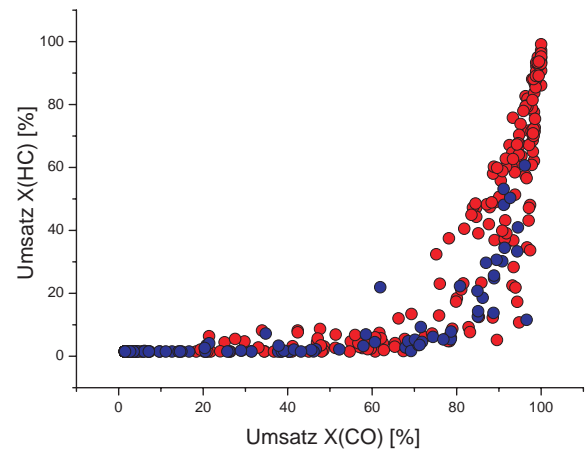
Die zugrundeliegende Veränderung geht aus Abbildung 7.5 hervor. In der vereinfacht dargestellten Projektion des Suchraums¹ zeigt sich, wie die Population von Generation zu Generation ihre Diversität verliert und um Zusammensetzungen immer derselben drei Komponenten migriert. Der dominierende Effekt wird besonders anhand von Abbildung 7.6 deutlich, die die Auswahlhäufigkeit eines Elementes beziehungsweise die Häufigkeit angibt, mit der eine Komponente eines Katalysators pro Generation in einer Verbindung vertreten war. Ausgehend von der bereits in Abbildung 6.6 gezeigten statistischen Verteilung der Startpopulation gingen signifikant drei Elemente mit verstärkter Auswahlzahl hervor, während die Anteile weiterer Komponenten bei ihrem Startanteil verblieben oder an Bedeutung verloren. Die den Suchraum dominierenden Materialien stellen – den in Abschnitt 4.4 beschriebenen Zusammenhängen gemäß – Platin, Palladium und Rhodium dar.

Anhand der Auflistung der ersten 25 Rankingpositionen der Generationen G1 bis G5 in Tabelle 7.3 wird ihr Einfluss auf die Selektion und entsprechend auf die Bildung der Folgegeneration deutlich.

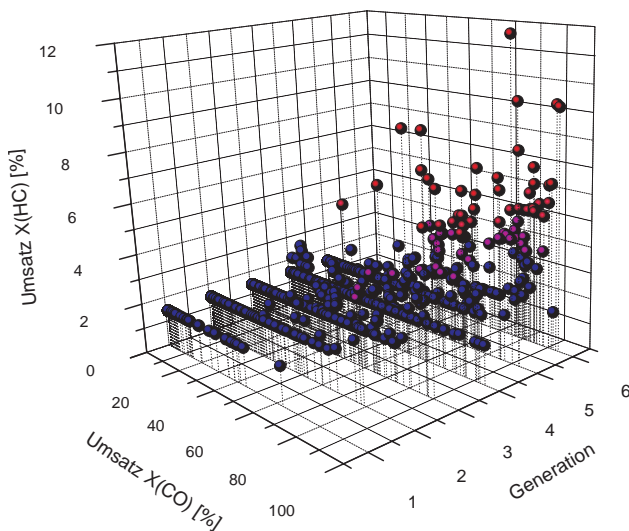
¹ 3D-Suchraumvisualisierungen können in Anhang H.2 eingesehen werden.



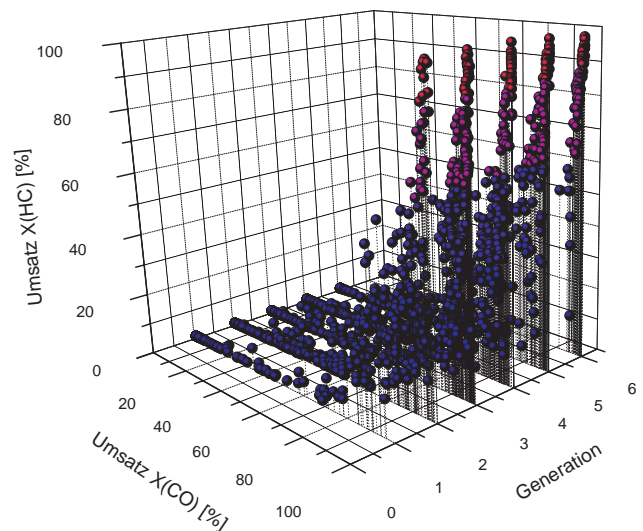
(a) Vergleich Generation G1 (blau) und G5 (rot), $T_1 = 150^\circ\text{C}$.



(b) Vergleich Generation G1 (blau) und G5 (rot), $T_2 = 230^\circ\text{C}$.



(c) Vergleich Generation G1 bis G5, $T_1 = 150^\circ\text{C}$ – der Farbverlauf (blau nach rot) indiziert steigenden HC-Umsatz.



(d) Vergleich Generation G1 bis G5, $T_2 = 230^\circ\text{C}$ – der Farbverlauf (blau nach rot) indiziert steigenden HC-Umsatz.

Abbildung 7.4: Pareto-Visualisierung der über die Generationen erzielten Katalysatorgüte.

Wie bereits anhand Abbildung 6.20 und 6.21 erkennbar und am Ranking der ersten Generation dokumentiert, wurde im Zuge des Optimierungsprozesses keine Kombination identifiziert, die einen signifikanten Umsatz oder eine signifikante Katalysatorgüte entsprechend der Zielfunktion besaß, ohne dass eines dieser Materialien vertreten war. Die Steigerung des Rankingkriteriums entspricht folglich der Auffindung effizienterer Material- und Gehaltskombinationen dieser Aktivkomponenten. Die übrigen Komponenten bilden – ohne dass eine vorangehende Definition erforderlich war – die Gruppe der Promotoren, Stabilisatoren oder Vergiftungskomponenten.

Mit Generation G5/G6 wurde abschließend der Katalysator 1,6 Gew.-% Pt/0,8 Gew.-% Pd/ Al_2O_3

Tabelle 7.3: Top-Rankingpositionen der Generationen G1 bis G5 – Leitelemente sind farbig hervorgehoben.

	G1		G2		G3		G4		G5	
#	Katalysator	RKXP	Katalysator	RKXP	Katalysator	RKXP	Katalysator	RKXP	Katalysator	RKXP
1	Pd _{0,8} Ag _{0,2} Re _{0,2}	77,77	Pd _{0,8} Pt _{0,8}	85,00	Pt _{1,6} Hf _{0,2}	90,00	Mg _{0,2} Pt _{1,6}	87,50	Pd _{0,8} Pt _{1,6}	92,50
2	Pd _{0,8} Sr _{0,8}	69,77	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Tm _{0,2}	85,00	Pt _{1,2}	89,00	Pt _{1,6} Rh _{0,2}	87,50	Pt _{1,6} Dy _{0,8}	91,50
3	Pt _{0,8}	69,00	Pt _{0,8} Mg _{0,2}	80,50	Pt _{1,6} Tm _{0,2}	89,00	Pt _{1,6} Pd _{0,8}	86,50	Pt _{2,4}	90,00
4	Er _{0,8} Pt _{0,8}	69,00	Pd _{0,2} Pt _{0,8}	72,50	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Dy _{0,8}	85,00	Pt _{1,6} Hf _{0,2}	84,00	Pt _{0,8} Gd _{0,2} Pd _{0,8}	87,50
5	Pt _{0,8} Gd _{0,2} Rh _{0,2}	69,00	Pd _{0,2} Hf _{0,2} Pt _{0,8}	72,50	Sm _{0,8} Pt _{0,8}	84,00	Pd _{0,8} Mn _{0,2} Pt _{0,8}	82,50	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Tm _{0,2}	87,50
6	Er _{0,8} Pd _{0,8}	68,77	Bi _{0,2} Pt _{0,8} Pd _{0,8}	72,50	Pt _{1,6}	84,00	Pd _{0,2} Pt ₁	82,50	Pt _{1,8}	86,50
7	Mo _{0,2} Pt _{0,8} Tm _{0,2}	63,00	Pd ₁	72,35	Pd _{0,2} Sc _{0,8} Pt _{0,8}	84,00	Pt _{0,8} Tm _{0,8}	76,50	Pd ₁ Ag _{0,2}	84,92
8	In _{0,8} Pt _{0,8}	58,00	Pd _{0,8} Pt _{0,2}	71,78	Eu _{0,2} Pt _{0,8} Mn _{0,2}	81,50	Pr _{0,2} Pt ₁	76,50	Ag _{0,8} Pd _{0,8} Mn _{0,2}	80,42
9	Pt _{0,8} Ru _{0,8}	58,00	Pt _{0,8}	70,00	Pt _{0,8} Mo _{0,8}	79,00	Pd _{0,8} Pt _{0,8} V _{0,2}	75,00	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Mn _{0,2}	77,50
10	Pd _{0,8} Nd _{0,8}	53,77	Pt _{0,8} Y _{0,8}	70,00	Pt _{0,8} Ca _{0,2} Mg _{0,2}	79,00	W _{0,8} Pd _{0,8} Pt _{0,8}	75,00	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Bi _{0,2}	77,50
11	Pd _{0,8} W _{0,8}	53,77	Ba _{0,8} Pt _{0,8}	70,00	La _{0,8} Er _{0,8} Pt _{0,8}	79,00	Yb _{0,2} Pd _{0,8} Pt _{0,8}	75,00	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Eu _{0,2}	77,50
12	Rh _{0,8} Zn _{0,2}	51,00	Mo _{0,2} Pt _{0,8}	69,00	Pt _{0,8} Cs _{0,8} Zr _{0,2}	79,00	Pd ₁ Pt _{0,8}	75,00	Eu _{0,4} Pd _{0,8}	75,92
13	Rh _{0,8} Ce _{0,2}	51,00	Er _{0,2} Pt _{0,8}	69,00	Ga _{0,2} Cs _{0,8} Pt _{0,8}	79,00	Pt _{1,6} Sc _{0,2}	75,00	Pd _{1,6} Er _{0,2}	75,62
14	Rh _{0,8} Nd _{0,8}	51,00	W _{0,8} Er _{0,8} Pt _{0,8}	69,00	Pd ₁ Pt _{0,8}	79,00	Pd _{1,6} Pt _{0,8}	74,00	Pd _{0,8} Pt _{0,2}	75,31
15	Zn _{0,2} Ba _{0,8} Pd _{0,2}	48,77	Pt _{0,8} Tm _{0,2}	69,00	Pt ₁	79,00	Pt ₁ Pr _{0,8}	74,00	Hf _{0,8} Pt _{0,2} Pd _{0,8}	75,31
16	Al _{0,2} Pd _{0,8}	48,77	Mo _{0,2} Pt _{0,8} Ru _{0,2}	69,00	Lu _{0,8} Mg _{0,2} Pt _{0,8}	79,00	Pt ₁ Pd _{0,8}	74,00	Sm _{0,8} Pd _{0,8} Pt _{0,2}	75,31
17	Pt _{0,8} Ag _{0,8}	47,00	Ho _{0,8} Pt _{0,8}	69,00	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Zr _{0,2}	77,50	Pt _{1,6} Mn _{0,2}	74,00	Pd _{0,8} Pt _{0,2} Eu _{0,2}	75,31
18	Rh _{0,8} Zr _{0,2}	46,00	Pt _{0,8} Yb _{0,2} Rh _{0,2}	69,00	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Ce _{0,2}	76,50	W _{0,8} Pt _{1,6}	74,00	Ho _{0,8} Pd _{0,8} Pt _{0,2}	75,31
19	Bi _{0,2} Yb _{0,8} Pd _{0,8}	43,77	Pt _{0,8} Sm _{0,8} Rh _{0,2}	69,00	Ga _{0,2} Pd _{0,8}	74,90	Ag _{0,8} Sm _{0,8} Pd _{0,8}	72,88	Pd _{0,4} Pt _{0,8}	75,00
20	Pd _{0,2} Zn _{0,2}	43,28	Pt _{0,8} Rh _{0,2} Ru _{0,8}	69,00	Pd _{0,8} Pt _{0,2} Zr _{0,2}	74,30	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Yb _{0,2}	72,79	Pt _{0,8} La _{0,8} Pd _{0,8}	75,00
21	Pt _{0,2}	42,51	Pt _{0,8} Rh _{0,4}	65,50	W _{0,8} Pt _{0,8} V _{0,2}	74,00	Ag _{0,8} Cs _{0,8} Pd _{0,8}	72,58	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Yb _{0,2}	75,00
22	Mn _{0,8} Pt _{0,8}	42,00	Pt _{1,6} Gd _{0,2}	64,00	Pt _{0,8} Pd ₁	72,50	Pd _{0,8} W _{0,8} Pt _{0,8}	72,50	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Zr _{0,2}	75,00
23	Rh _{0,8}	41,00	Rh _{0,8} Pt _{0,8}	63,00	Pd _{0,8}	72,40	Pd _{0,2} Pt ₁	72,50	Pd _{0,8} Ga _{0,8} Pt _{0,8}	75,00
24	Gd _{0,2} Pd _{0,2} Y _{0,8}	39,77	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Ru _{0,8}	62,50	W _{0,8} Pd _{0,8}	72,40	Pd _{0,8} Sc _{0,8} Pt _{0,8}	72,50	Pt ₁ Pd _{0,2}	75,00
25	Sb _{0,8} Eu _{0,8} Pd _{0,8}	36,51	Ho _{0,8} Pd _{0,8}	62,35	Pd _{0,8} Tm _{0,2}	72,40	Bi _{0,2} Pt _{0,2} Pd _{0,8}	71,79	Pd _{0,4}	74,92

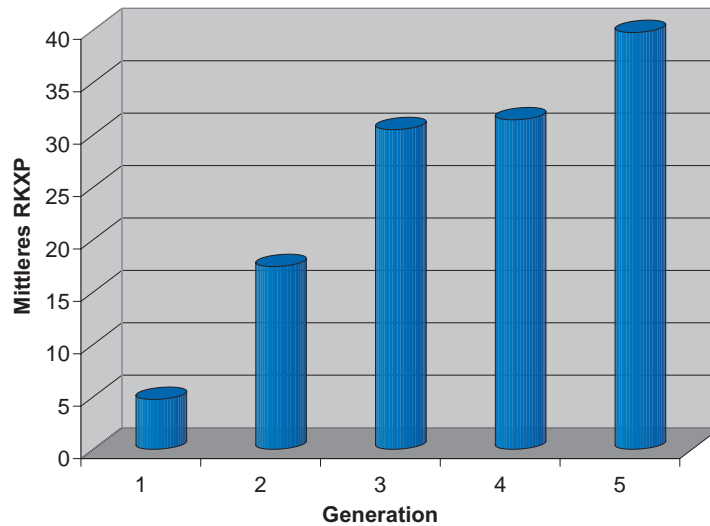
Technologien für Diesel-Oxidationskatalysatoren. [223, 281, 282]

Da wie beschrieben keine Umsatz- oder Einsparungsziele (hier: in Bezug auf das Preiskriterium), sondern rein die Evaluierung des Verfahrens im Vordergrund standen, wurde vorab kein verbindliches Terminierungskriterium festgelegt. Mit Auffindung dieser technisch relevanten Kombination aus den 166 650 Möglichkeiten des Suchraums über die Betrachtung von fünf Generationen konnte die Evaluierung des Verfahrens abgeschlossen werden. Die apparative HT-Plattform des 128-Kanal-Monolithreaktors konnte in der aktuellen Anwendung erfolgreich in das komplementäre Optimierungsverfahren integriert und eine Bewertung vorgenommen werden.

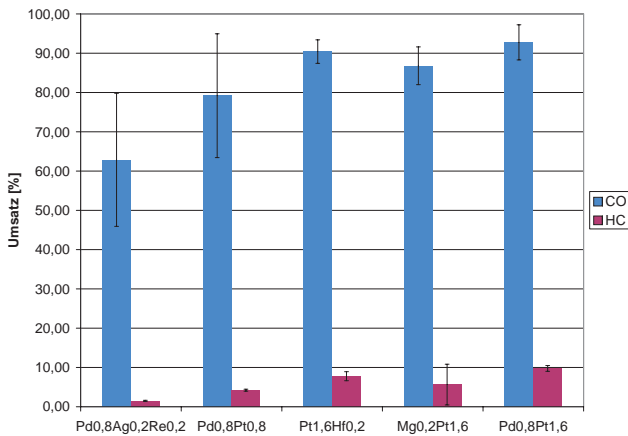
7.1.3 Anpassung der Optimierungs- und Bewertungsparameter

Bis zur Bildung von Generation G4 wurde keine Veränderung an den gewählten Startparametern für Ranking und Selektion oder an den GA vorgenommen. Generation G5 wurde mit angepassten Optimierungskriterien und – einem schnelleren Fortschritt der Katalysatoroptimierung geschuldet – nur halber Populationsgröße erstellt.

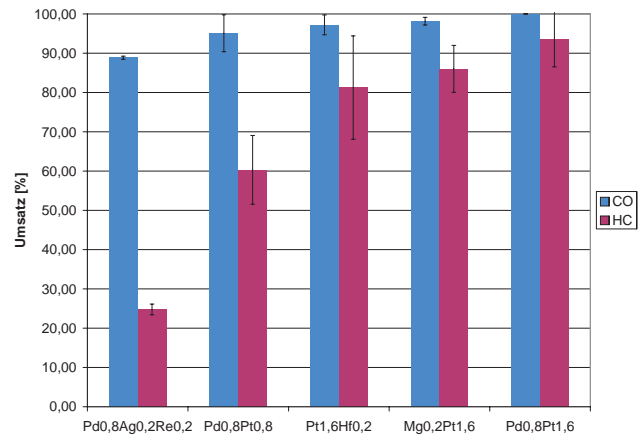
Wie Abbildung 7.7 zu entnehmen, führt die Anwendung der Operatoren eines GA nicht zwangsläufig mit jeder Generation zu einer Verbesserung. Mit Generation G4 war im Mittel über alle Individuen der Generation erstmals eine Verschlechterung des Rankingkriteriums zu beobachten (Abbildung 7.7a). Dies spiegelt sich ebenso im Umsatzvergleich der besten Individuen einer Generation wider (Abbildung 7.7b und 7.7c).



(a) RKXP im Mittel über G1 bis G5.



(b) $T_1 = 150^\circ\text{C}$.



(c) $T_2 = 230^\circ\text{C}$.

Abbildung 7.7: CO- und HC-Umsätze der je Generation am besten bewerteten Systeme bei den beiden Messpunkten – Generation G1 (links) bis Generation G5 (rechts).

Zu Beginn des Optimierungsverfahrens wurde mit den bereits dokumentierten uniformen Bewertungsstufen von 95%, 65%, 35% und 5% des Referenzumsatzes (CO, HC) gearbeitet. Diese niedrigen Qualitätsansprüche sollten zunächst gewährleisten, dass keine zu starke Dominanz vorteilhafter Materialien (siehe Abschnitt 4.4: Pt, Pd, Rh) eintritt und die Diversität der zu untersuchenden Generationen erhalten bleibt. Potentielle Alternativen – vorteilhafte Lösungen, gegebenenfalls mit geringerer Fitness – sollten nur unwesentlich geringere Chancen zur Selektion und Reproduktion erhalten als Individuen mit dominierender Qualität.

Die eingetretene Auto-Adaption des Verfahrens hin zur Untersuchung von Kombinationen der identifizierten Aktivmaterialien zeigt, dass unter den gegebenen Präparations- und Untersuchungsbedingungen keine alternativen Elemente oder Elementkombinationen mit signifikanter Aktivität identifiziert werden konnten. Die eingestellten Bewertungsparameter führten im Ge-

genzug dazu, dass kein ausreichender Selektionsdruck² vorherrschte. Die Analyse der Generation G4 zeigte, dass sich die Spitzenpositionen in ihrem Rankingkriterium nur noch durch das Preiskriterium unterschieden. Mit Verwendung der angepassten Bewertungsstufen war daraufhin ein differenzierteres Ranking insbesondere von Katalysatoren höherer Güte möglich, welches die Grundlage zur Fortführung des Optimierungsverfahrens schuf.

Es wurden die bereits in Tabelle 6.10 enthaltenen visualisierten Bewertungsstufen eingesetzt, die der Güte von Zusammensetzungen mittlerer bis höherer Qualität angepasst wurden, wie in Abbildung 7.8 und 7.9 dargestellt.

Um unter den vorherrschenden Bedingungen den Verlauf des Optimierungsprozesses weiter zu beschleunigen, wurde zudem der Einfluss des Elitismus-Operators erhöht. Die individuellen Parametereinstellungen einer jeden Generation sind in Anhang H aufgelistet.

² Vergleiche hierzu Abschnitt 3.2.4.

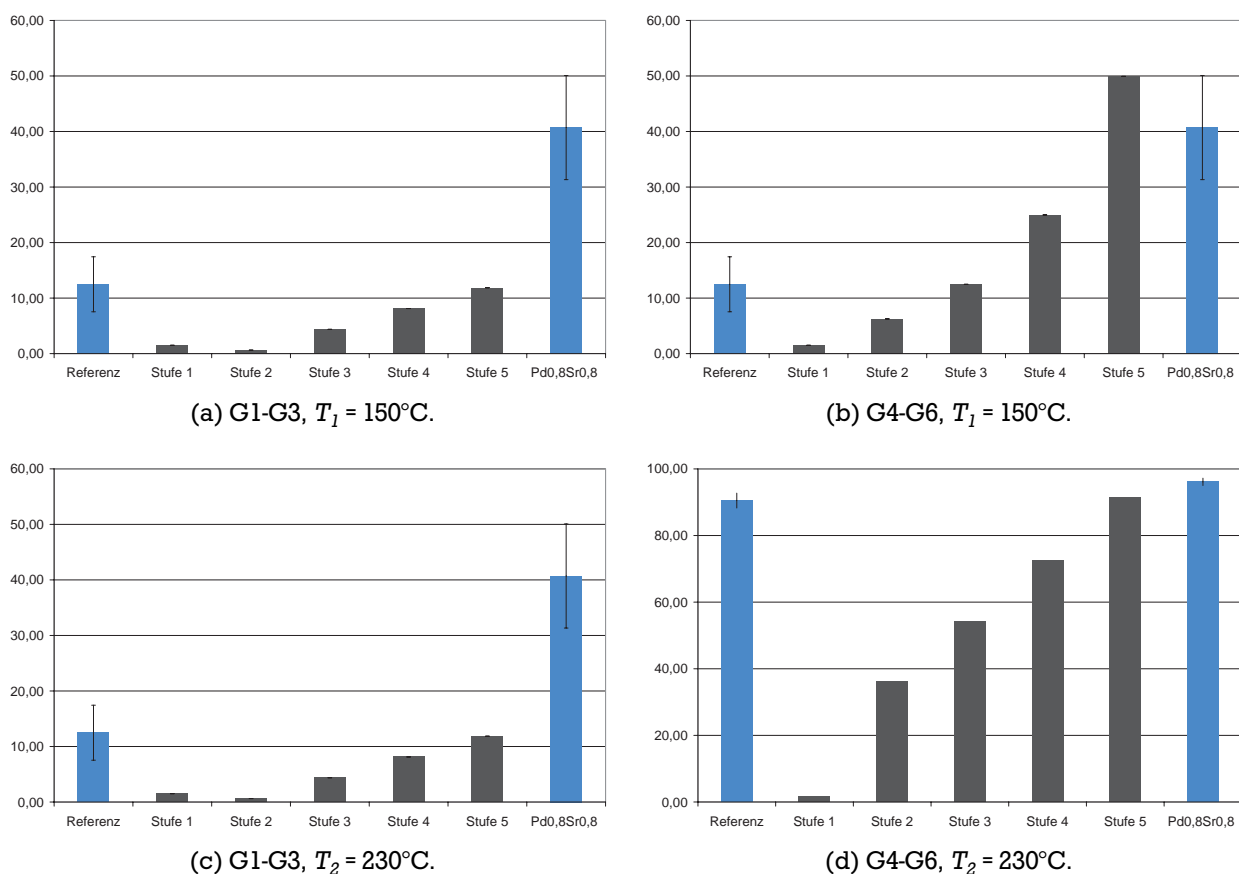
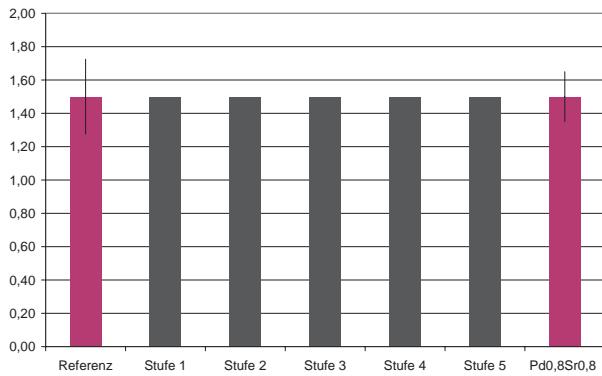
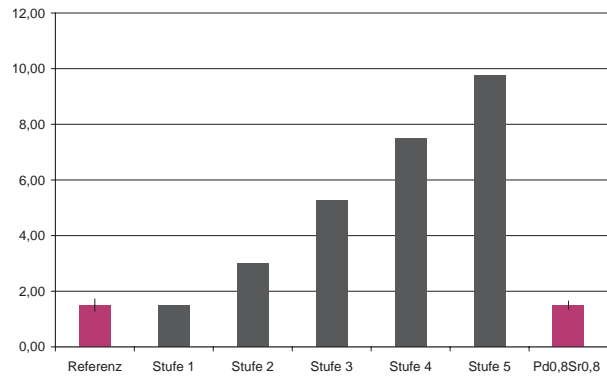


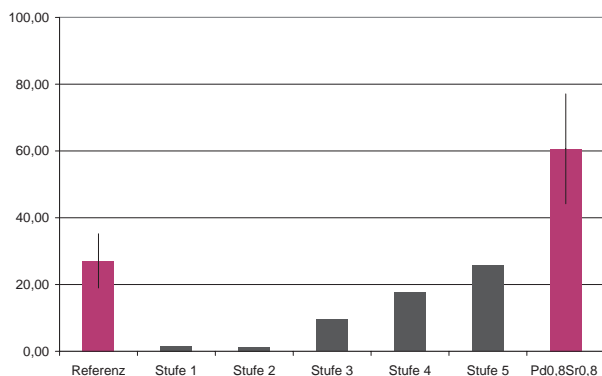
Abbildung 7.8: Adaption der Bewertungsstufen des CO-Umsatzes (Ordinate: X_{CO} [%]) – Bezug auf einen exemplarischen Referenzumsatz und Vergleich mit einem Beispielsystem höherer Güte.



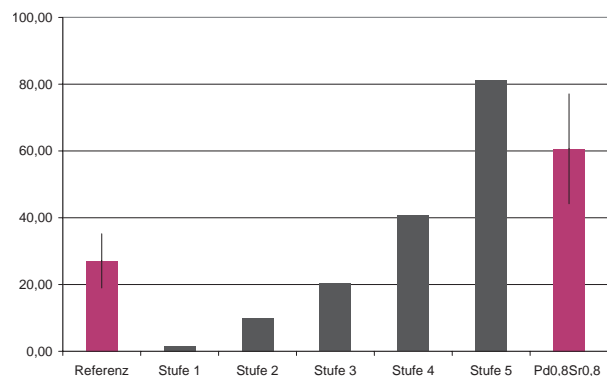
(a) G1-G3, $T_1 = 150^\circ\text{C}$.



(b) G4-G6, $T_1 = 150^\circ\text{C}$.



(c) G1-G3, $T_2 = 230^\circ\text{C}$.



(d) G4-G6, $T_2 = 230^\circ\text{C}$.

Abbildung 7.9: Adaption der Bewertungsstufen des HC-Umsatzes (Ordinate: X_{HC} [%]) – Bezug auf einen exemplarischen Referenzumsatz und Vergleich mit einem Beispielsystem höherer Güte.

7.2 Bewertung des Optimierungsverfahrens

7.2.1 Validierung der Kodierung

Die angewandte Kodierung kann nicht klar den klassischen Kodierungsmethoden eines GA oder einer ES zugewiesen werden. Da jedoch diskrete Elementvariationen betrachtet wurden und nicht Variationen kontinuierlicher Parameter im Vordergrund standen, ist das Verfahren näher den GA einzuordnen. Das Kodierungssystem bietet neben einer einfachen Kodierung und Dekodierung eine ebenso einfache Implementierung der Genetischen Operatoren, die den Austausch oder die Veränderung einzelner Nummerncodes oder Nummernblöcke erlauben, wie der Verfahrensverlauf bestätigte.

Darüber hinaus kann die implementierte Bevorzugung mono- und bimettallischer Systeme positiv bewertet werden. Abbildung 7.10 zeigt die Anteile der Katalysatortypen über das Optimierungsverfahren.³ Sie erlaubte zu Beginn des Verfahrens die intensivere Untersuchung des

³ Weitere Visualisierungen des Suchraums finden sich in Anhang H.

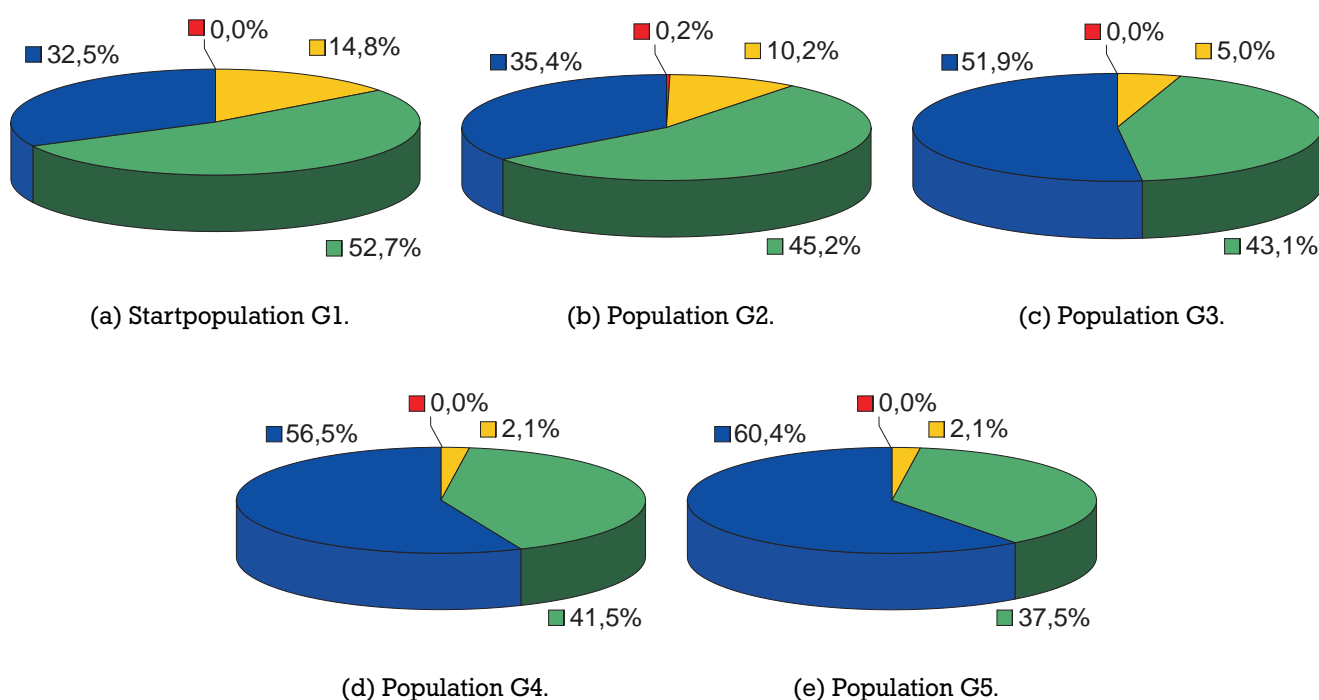
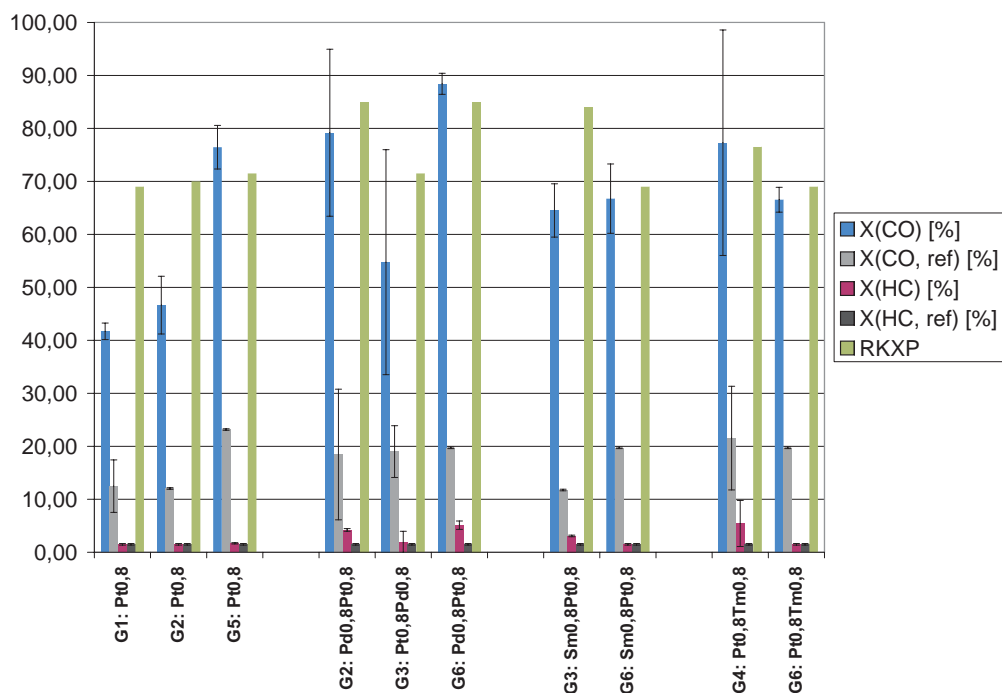


Abbildung 7.10: Generationsabhängiger Anteil von Leersystemen (rot) sowie mono- (gelb), bi- (grün) und trimetallischer Kombinationen (blau) auf Al_2O_3 .

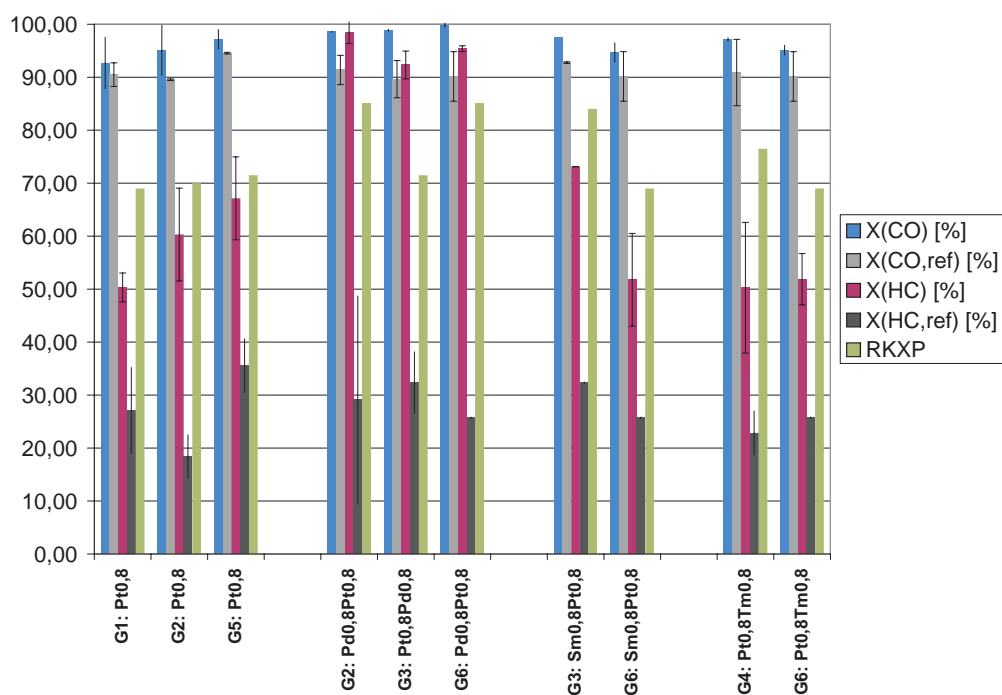
einfacher strukturierten und auf geringen Metallbeladungen aufbauenden Teilbereichs. Bimetallische Komponenten erhielten eine höhere Auswahlwahrscheinlichkeit, wodurch die Chance erhöht wurde, Verbindungen zu identifizieren, die nur in spezifischen Elementkombinationen ein vorteilhaftes Verhalten zeigen. Für das hier beschriebene Verfahren konnte so die Gefahr einer Nichtidentifizierung alternativer Elementkombinationen minimiert werden. Erst im Verlauf des Verfahrens wurden vermehrt komplexere trimetallische Kombinationen aufgrund der Diversitätsbedingungen ausgewählt, deren Erzeugung der breit untersuchte Datensatz bimetallischer Kombinationen zugrundelag.

7.2.2 Validierung des Bewertungsverfahrens

Das Bewertungsverfahren der Katalysatoren wurde speziell auf die Gegebenheiten der Monolithbibliothek angepasst, um Populationsgrößen jenseits einer Bibliotheksgröße und den Vergleich der Katalysatoren über alle Generationen hinweg zu realisieren. Der in Abbildung 7.11 unter anderen exemplarisch dargestellte 0,8 Gew.-% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator zeigt die Funktionsintention: Trotz abweichender Umsätze über die einzelnen Generationen/Bibliotheken, in denen er präpariert wurde, bekam er dennoch in Bezug auf das Referenzsystem vergleichbare Werte des RKX



(a) $T_1 = 150^\circ\text{C}$.



(b) $T_2 = 230^\circ\text{C}$.

Abbildung 7.11: Abgleich des Bewertungskriteriums RKX mit dem zugrundeliegenden Umsatzverhalten – Vergleich von in unterschiedlichen Generationen mehrfach präparierten, identischen Beispielkatalysatoren.

zugewiesen.⁴ Die gewünschte Vergleichbarkeit wurde also erzielt.

⁴ 0,8 Gew.-% Pt/ Al_2O_3 : Klassifizierung $Q = 0$ in Generation G1, Ersatz in Generation G3 und Reproduktion in Generation G6.

Allerdings ist auch dieses Bewertungssystem nicht unabhängig von apparativen Fehlern. Mitunter erfolgte, wie am Beispiel von $\text{Sm}_{0,8}\text{Pt}_{0,8}$ angegeben, bei direkt vergleichbarem Umsatz eine abweichende Bewertung, da Referenz und Katalysator um eine der festgelegten Bezugsschwellen schwankten.

$$\Delta RKXP = B_{CO,T_1} \cdot \Delta K_{CO,T_1} + B_{HC,T_1} \cdot \Delta K_{HC,T_1} + B_{CO,T_2} \cdot \Delta K_{CO,T_2} + B_{HC,T_2} \cdot \Delta K_{HC,T_2} \quad (7.1)$$

Mit Abweichung jeweils einer Bewertungsstufe ist abhängig der eingestellten Wichtungsfaktoren $B_{K,P,T}$ folgendes Signifikanzintervall S_{RKX} zu beachten:

$$\Delta RKXP = 10 \cdot 1 + 5 \cdot 1 + 2,5 \cdot 1 + 1 \cdot 1 = 18,5 \quad (7.2)$$

$$S_{RKX} = \frac{18,5 \text{ Rankingpunkte}}{\text{Anzahl zugrundeliegender Datensätze}} \quad (7.3)$$

Mit Änderung der Bewertungsstufen wurde so neben einer effizienteren Auffindung hochaktiver Systeme – entsprechend einer besseren Auflösung der Antwortfläche – auch die Rankingqualität einer stärkeren Abhängigkeit von apparativen Fehlern unterzogen. Über die Generationen betrachtet überwogen jedoch die Vorteile des Verfahrens. In der Regel wurden nur geringe Abweichungen wie im Falle des $\text{Pt}_{0,8}\text{TM}_{0,8}$ beobachtet oder Umsatzenschwankungen wie im exemplarischen Fall des $\text{Pd}_{0,8}\text{Pt}_{0,8}$ kompensiert.

Zur Vollständigkeit ist in Tabelle 7.4 ein Vergleich des Rankings über alle Generationen auf Basis der Güteklassen einem Ranking der direkten Umsatzdaten gegenübergestellt. Von den Individuen der Positionen #1 bis #10 sind acht in beiden Rankingausschnitten vertreten.

7.2.3 Flexibilität der Mehrkriterienoptimierung

Im Vorfeld der Dissertation wurden in der Literatur nur in seltenen Ausnahmefällen mehrere Zielgrößen für einen GA in der Optimierung heterogener Katalysatoren betrachtet (vergleiche Tabelle 7.2). Die Verknüpfung vollständig unabhängiger Größen und speziell die Berücksichtigung wirtschaftlicher Faktoren in der Katalysatoroptimierung ist ein Novum. Insbesondere für diese Aspekte der Optimierung stellen GA die ideale Plattform.

Auf stetig veränderte Ansprüche, wie sie wirtschaftliche Prozesse mitunter erfordern, kann mit dem hier realisierten Verfahren einer *multi-objective optimisation* rasch reagiert werden. Wie bereits anhand der Adaption der Bewertungsstufen gezeigt, haben Änderungen der Bewertung einen sofortigen Effekt auf den Optimierungsprozess.

Tabelle 7.4: Vergleich einer direkt umsatzbasierten Bewertung mit einer Bewertung auf Basis der Güteklassen – in beiden Rankingausschnitten (1-10) vertretene Systeme sind fett markiert.

RKX auf Bewertungsstufen:						
Position	Nr.	Katalysator	Kode	Use	RKX	RKXP
1	23	Pd _{0,8} Pt _{1,6}	2784894	1,0	90,0	90,0
2	26	Pt _{1,6} Pd _{0,8}	2784602	1,0	90,0	90,0
3	51	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Zr _{0,2}	2114723	1,0	87,5	87,5
4	25	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Tm _{0,2}	1985069	1,0	87,5	87,5
5	29	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Tm _{0,2}	1985361	1,0	87,5	87,5
6	3	Pt _{2,4}	2784896	1,0	87,5	87,5
7	27	Pd _{0,8} Pt _{0,8}	2771664	1,0	85,0	85,0
8	24	Pt _{0,8} Gd _{0,2} Pd _{0,8}	2732123	1,0	85,0	85,0
9	28	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Dy _{0,8}	2331105	1,0	85,0	85,0
10	8	Pt _{1,8}	2784847	1,0	85,0	85,0
...						
RKX direkt auf den erzielten Umsätzen:						
Position	Nr.	Katalysator	Code	Use	RKX	RKXP
1	23	Pd_{0,8}Pt_{1,6}	2784894	1,0	1564,5	1575,0
2	26	Pt_{1,6}Pd_{0,8}	2784602	1,0	1553,6	1564,1
3	51	Pt_{0,8}Pd_{0,8}Zr_{0,2}	2114723	1,0	1518,5	1539,4
4	52	Yb _{0,2} Pd _{0,8} Pt _{0,8}	2784569	1,0	1508,4	1529,3
5	3	Pt_{2,4}	2784896	1,0	151 _{1,6}	1516,8
6	27	Pd_{0,8}Pt_{0,8}	2771664	1,0	1491,3	1512,2
7	25	Pt_{0,8}Pd_{0,8}Tm_{0,2}	1985069	1,0	1473,7	1494,6
8	251	Pt ₁ Pd _{0,8}	2734475	0,0	1473,3	1488,5
9	8	Pt_{1,8}	2784847	1,0	1473,1	1483,5
10	28	Pd_{0,8}Pt_{0,8}Dy_{0,8}	2331105	1,0	1455,9	1476,7
...						

Wie beschrieben, wurde im durchgeführten Optimierungsprozess die preisbasierte Bewertungskomponente nicht voll ausgenutzt, sondern hinter der katalytischen Bewertung zurückgestellt. Für den resultierenden Datensatz der Generation G6, könnte *ad hoc* eine Neubewertung mit verschärfter Preisbewertung erfolgen. Die potentiell resultierende Generation G7 erfolgte dann auf Basis des Rankings gemäß Tabelle 7.5. An den Spitzenpositionen würden deutlich teurere Platin-Katalysatoren durch Formulierungen mit dem vergleichsweise günstigen Palladium ersetzt. Die Anwendung von Selektions- und Genetischen Operatoren führte also zur Bildung einer Folgegeneration, die aktive, aber in Relation preisgünstigere Individuen enthielte.

Analog ließen sich so auch Katalysatoren finden, die unter mageren Abgasbedingungen ausschließlich CO, nicht aber HC umsetzen. Ein entsprechend dieser Vorgaben erfolgtes Ranking über den Datensatz ist exemplarisch in Tabelle 7.6 gezeigt. Insbesondere Pd/Ag-haltige Zusammensetzungen dominieren diese Bewertung.

Tabelle 7.5: Steuerung über Variation der Preisbewertung – Katalysatoren zur Oxidation von CO und HC bei starker Beachtung der Materialkosten.

Rang	Preiseinfluss N = 30						Preiseinfluss N = 1					
	Katalysator	Kode	Q	RKX	RKXP	P	Katalysator	Kode	Q	RKX	RKXP	P
1	Pd _{0,8} Pt _{1,6}	2784894	1	90,0	90,0	16800	Y _{0,2} Pd _{0,8}	148270	1	77,5	104,5	820
2	Pt _{1,6} Pd _{0,8}	2784602	1	90,0	90,0	16800	Eu _{0,2} Pd ₁	1682475	1	77,5	104,5	1200
3	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Zr _{0,2}	2114723	1	87,5	87,5	8820	Ag _{0,8} Pd _{0,8} Mn _{0,2}	1574468	1	77,0	104,0	880
4	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Tm _{0,2}	1985069	1	87,5	87,5	9000	Eu _{0,4} Pd _{0,8}	1315122	1	75,0	102,0	1200
5	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Tm _{0,2}	1985361	1	87,5	87,5	9000	Ga _{0,2} Pd _{0,8}	2731879	1	74,0	101,0	1000
6	Pt _{2,4}	2784896	1	87,5	87,5	24000	Pd _{0,4}	1669115	1	71,5	98,5	400
7	Pd _{0,8} Pt _{0,8}	2771664	1	85,0	85,0	8800	Pd _{0,8}	1034163	0	71,5	98,5	800
8	Pt _{0,8} Gd _{0,2} Pd _{0,8}	2732123	1	85,0	85,0	8820	W _{0,8} Pd _{0,8}	991069	0	71,5	98,5	808
9	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Dy _{0,8}	2331105	1	85,0	85,0	8880	Pd _{0,8} Tm _{0,2}	1984974	0	71,5	98,5	1000
10	Pt _{1,8}	2784847	1	85,0	85,0	18000	Pd ₁ Pr _{0,2}	1675485	0	71,5	98,5	1002
11	Pt _{1,6} Sc _{0,2}	1834100	1	85,0	85,0	18000	Ag _{0,8} Sm _{0,8} Pd _{0,8}	2742530	0	72,0	98,3	960
12	Mg _{0,2} Pt _{1,6}	2784839	1	82,5	82,5	16000	Pd ₁	2725310	0	71,5	97,0	1000
13	Pt _{1,6}	926522	1	82,5	82,5	16000	Hf _{0,2} Pd _{0,8}	2732315	0	69,0	96,8	820
14	Pt _{1,6} Hf _{0,2}	2775635	1	82,5	82,5	16020	La _{0,2} Pd _{0,8}	2725302	0	69,0	96,0	802
15	Pt _{1,6} Dy _{0,8}	2331107	1	82,5	82,5	16080	Er _{0,2} Pd _{0,8}	2727203	0	69,0	96,0	820
16	Pt _{1,6} Rh _{0,2}	2777987	1	82,5	82,5	17000	Pd ₁ La _{0,8}	1681365	0	69,0	96,0	1008
17	Y _{0,2} Pd _{0,8}	148270	1	77,5	78,4	820	Pd _{0,2} Hf _{0,2} Ir _{0,2}	1479044	0	69,0	96,0	1220
18	Eu _{0,2} Pd ₁	1682475	1	77,5	78,4	1200	Pd _{1,6} Er _{0,2}	1293579	1	77,5	95,5	1620
19	Pd _{1,6} Er _{0,2}	1293579	1	77,5	78,1	1620	Mo _{0,2} Pd _{0,8}	18595	0	66,5	93,5	802
20	Ag _{0,8} Pd _{0,8} Mn _{0,2}	1574468	1	77,5	77,9	880	Pd _{0,8} Yb _{0,2}	2071398	0	66,5	93,5	820
21	Hf _{0,8} Pt _{0,2} Pd _{0,8}	2734461	1	77,5	77,8	2880	Mo _{0,2} Pd _{0,8} Sr _{0,8}	2957419	0	66,5	93,5	882
22	Yb _{0,2} Pd _{0,8} Pt _{0,8}	2784569	1	77,0	77,5	8820	Pd _{1,6} Eu _{0,2}	1315188	1	75,0	93,0	1800
23	Eu _{0,4} Pd _{0,8}	1315122	1	75,0	75,9	1200	Pd _{0,8} Pt _{1,6}	2784894	1	90,0	90,0	16800
24	Pd _{1,6} Eu _{0,2}	1315188	1	75,0	75,6	1800	Pt _{1,6} Pd _{0,8}	2784602	1	90,0	90,0	16800
25	Sm _{0,8} Pd _{0,8} Pt _{0,2}	1725767	1	75,0	75,3	2880	Pd _{1,6} Mn _{0,2}	1574496	0	71,5	89,5	1600
...												

Nach Veröffentlichung der hier vorgestellten Strategie zur Katalysatoroptimierung^[68] wurden weitere Studien auf dem Gebiet durchgeführt. So setzten etwa *Gobin et al.*^[280] GA in einer *multi-objective optimisation* ein, um Katalysatoren für HC-SCR bezüglich hoher N₂-Maximalausbeute und Aktivität bei niedrigen Temperaturen zu optimieren.

7.2.4 Einrichtung des Algorithmus

In den Arbeiten von *Pereira et al.*^[104] zeigte sich für die von den Autoren untersuchten PROX-Systeme (Abschnitt 3.2) das beste GA-Verhalten bei großen Populationen, gering gewichteten Elitismus-Operatoren, *tournament*-Selektion, *one-point crossover* und einer kleinen Mutationsrate (Vergleiche Abschnitt 3.2.4). Auf die Untersuchung des Einflusses der Optimierungsparameter (Populationsgröße, Selektionsdruck, Einflussgrößen Genetischer Operatoren, etc.) bei Anwendung auf das hier vorgestellte Verfahren beziehungsweise auf die mittels 128-Kanal-Monolithreaktor, DSM60 und das Bewertungsverfahren erhaltene Antwortfläche wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet. Der Algorithmus wurde heuristisch nach den literaturbekannten Informationen ausgelegt.

Abweichend von in der Literatur ausgesprochenen Empfehlungen^[104, 183] wurde lediglich anstatt einer *tournament*-Selektion auf eine *ranking*-Selektion zurückgegriffen, da diese verspricht, über

Tabelle 7.6: Steuerung über Variation der Umsatzbewertung – Katalysatoren zur Oxidation von CO in Gegenwart von HC.

Rang	Wichtung HC: Standard						Wichtung HC: B _{150°C} = -10, B _{150°C} = -5					
	Katalysator	Kode	Q	RKX	RKXP	P	Katalysator	Kode	Q	RKX	RKXP	P
1	Pd _{0,8} Pt _{1,6}	2784894	1	90,0	90,0	16800	Ag _{0,8} Pd _{0,8} Mn _{0,2}	1574468	1	65,0	65,7	880
2	Pt _{1,6} Pd _{0,8}	2784602	1	90,0	90,0	16800	Ag _{0,8} Eu _{0,8} Pd _{0,8}	2738855	0	65,0	65,4	1680
3	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Zr _{0,2}	2114723	1	87,5	87,5	8820	Ag _{0,8} Sm _{0,8} Pd _{0,8}	2742530	0	60,0	60,7	960
4	Pt _{0,8} Pd _{0,8} Tm _{0,2}	1985069	1	87,5	87,5	9000	Ag _{0,8} Cs _{0,8} Pd _{0,8}	2739443	0	60,0	60,4	1680
5	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Tm _{0,2}	1985361	1	87,5	87,5	9000	Ag _{0,8} Yb _{0,8} Pd _{0,8}	2744000	0	55,0	55,7	960
6	Pt _{2,4}	2784896	1	87,5	87,5	24000	Pd _{0,2} Ag _{0,8}	2122904	0	55,0	55,6	280
7	Pd _{0,8} Pt _{0,8}	2771664	1	85,0	85,0	8800	Ag _{0,8} Pd _{0,8}	2723714	0	55,0	55,6	880
8	Pt _{0,8} Gd _{0,2} Pd _{0,8}	2732123	1	85,0	85,0	8820	Ag _{0,8} Pt _{0,2} Pd _{0,8}	2734445	0	55,0	55,2	2880
9	Pd _{0,8} Pt _{0,8} Dy _{0,8}	2331105	1	85,0	85,0	8880	Rh _{1,6}	1034863	0	55,0	55,0	8000
10	Pt _{1,8}	2784847	1	85,0	85,0	18000	Rh _{1,6} Zr _{0,2}	2115313	0	55,0	55,0	8020
11	Pt _{1,6} Sc _{0,2}	1834100	1	85,0	85,0	18000	Pd _{0,2} Ag _{0,2}	1064210	0	50,0	50,7	220
12	Mg _{0,2} Pt _{1,6}	2784839	1	82,5	82,5	16000	Pd _{0,2} Ti _{0,2} Ag _{0,2}	1072148	0	50,0	50,7	222
13	Pt _{1,6}	926522	1	82,5	82,5	16000	Pd ₁ Ag _{0,2}	1077440	1	50,0	50,7	1020
14	Pt _{1,6} Hf _{0,2}	2775635	1	82,5	82,5	16020	Pd _{0,8} Ag _{0,2}	1077411	0	50,0	50,6	820
15	Pt _{1,6} Dy _{0,8}	2331107	1	82,5	82,5	16080	La _{0,8} Er _{0,8} Pt _{0,8}	2781946	1	50,0	50,0	8088
16	Pt _{1,6} Rh _{0,2}	2777987	1	82,5	82,5	17000	Re _{0,2} Pt ₁	1726007	0	50,0	50,0	10200
17	Y _{0,2} Pd _{0,8}	148270	1	77,5	78,4	820	Pt _{0,8} Rh _{0,8}	2809739	0	50,0	50,0	12000
18	Eu _{0,2} Pd ₁	1682475	1	77,5	78,4	1200	Pt _{0,8} Gd _{0,2} Rh _{0,8}	2818559	0	50,0	50,0	12020
19	Pd _{1,6} Er _{0,2}	1293579	1	77,5	78,1	1620	Sc _{0,8} Co _{0,2} Pt _{0,8}	2774317	0	50,0	50,0	16002
20	Ag _{0,8} Pd _{0,8} Mn _{0,2}	1574468	1	77,5	77,9	880	Nb _{0,8} Pd _{0,8} Ce _{0,8}	2265981	0	45,0	45,7	888
21	Hf _{0,8} Pt _{0,2} Pd _{0,8}	2734461	1	77,5	77,8	2880	Pd ₁ La _{0,8}	1681365	0	45,0	45,6	1008
22	Yb _{0,2} Pd _{0,8} Pt _{0,8}	2784569	1	77,0	77,5	8820	Pd _{0,2} Hf _{0,2} Ir _{0,2}	1479044	0	45,0	45,6	1220
23	Eu _{0,4} Pd _{0,8}	1315122	1	75,0	75,9	1200	Pd _{0,2} Pt _{0,2}	1712039	0	45,0	45,4	2200
24	Pd _{1,6} Eu _{0,2}	1315188	1	75,0	75,6	1800	Pd _{0,2} Er _{0,2} Pt _{0,2}	1715861	0	45,0	45,4	2220
25	Sm _{0,8} Pd _{0,8} Pt _{0,2}	1725767	1	75,0	75,3	2880	Co _{0,8} Pt _{0,2} Pd _{0,8}	2734452	0	45,0	45,2	2808
...												

die ersten Generationen eine höhere Diversität zu erzielen.

Mit einer Populationsgröße von 480 Individuen wurde sich gegen eine Population entsprechend einer Bibliothek (Größe: 60 Individuen) ausgesprochen. Pro Zeiteinheit können zwar so mehr Generationen untersucht werden, zeit- sowie materialoptimierend besteht allerdings ein Streben nach möglichst effizienter Durchführung. Idealisiert bedeutet dies somit die Untersuchung weniger kleinerer Generationen. Es herrscht jedoch Konsens, dass die höhere Informationsbreite einer Generation der Qualität und Stabilität des Verfahrens entgegenkommt und damit grundlegend der Arbeit mit kleiner Populationsgröße vorzuziehen ist.

Vergleicht man die relative Populationsgröße (0,22% des Suchraums) mit den Ergebnissen von *Mirodatos et al.*,^[104] so scheint diese zu klein, um eine effiziente Optimierung durchzuführen. Es ist jedoch zu bedenken, dass im vorgestellten Beispiel auch mit einem relativ kleinen Suchraum gearbeitet wurde und hieraus nichts über das Verhalten bei vergleichsweise großen Suchräumen vorhergesagt werden kann. Die Ergebnisse von *Maier et al.*^[147] zeigen, dass so aus einer vergleichbaren Ausgangssituation neue, wichtige Informationen erhalten werden können. Mit der generierten Suchraumstruktur und der in Abbildung 6.6 dargestellten breiten Verteilung der Elemente auf die Individuen der Startpopulation wurde einer grundlegend implementierten Vorzugsrichtung des Optimierungsverfahrens entgegengewirkt.

Die erfolgreiche Durchführung zeigt, dass einerseits die gewählte Populationsgröße eine rasche Optimierung und somit eine gewünschte Materialersparnis erlaubt und andererseits Populationsgröße und eingesetzte Operatoren die Diversität der Generation bei gleichzeitiger Auffindung optimierter Systeme und der Dominanz einzelner Komponenten erhalten. Wie an Abbildung 7.6 zu sehen, waren erst ab Generation G5 (und hier bei Reduktion der Populationsgröße) nicht mehr alle Elemente vertreten. Bis G4 waren diese noch zu einem Großteil in einer Häufigkeit nahe der statistischen Verteilung der Startpopulation über die Generation verteilt. Letzteres kann von Bedeutung sein, wenn mit sich ändernden Aufgabenstellungen die Datensätze anderen Bewertungsvorgaben unterworfen werden.

7.2.5 Einfluss der Zufallszahlen

Zur Entwicklung der Katalysatorgeneration G4 aus den Datensätzen G1 bis G3 wurde der Einfluss der verwendeten Zufallszahlen auf die Elementauswahl der resultierenden Bibliotheken untersucht. Ausgehend von einem identischen Ranking wurden je fünf neue Zufallszahlenpools generiert, die Selektions- und Genetischen Operatoren zugrundeliegen.

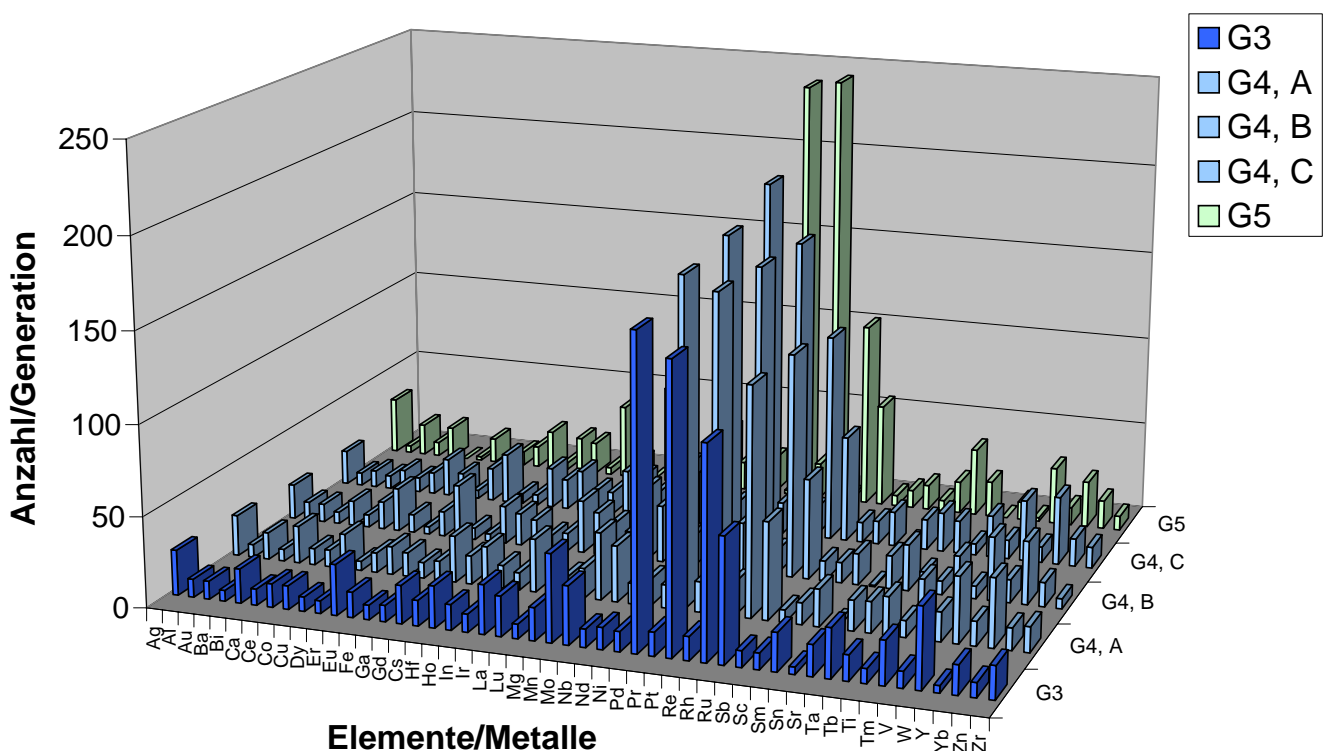


Abbildung 7.12: Einfluss der Zufallszahlenpopulation auf die Zusammensetzung der Folgegeneration – Beispiel: Generation G4 aus Generation G3 unter Variation der Zufallszahlen der Selektionsoperatoren (A), der Genetischen Operatoren (B) sowie beider Populationen (C).

Hierbei bezeichnet:

A Variation der Zufallszahlen der Genetischen Operatoren

B Variation der Zufallszahlen der Selektionsoperatoren

C Variation der Zufallszahlen der Selektions- und der Genetischen Operatoren

Abbildung 7.12 gibt exemplarisch die erhaltenen Elementverteilungen an, die unter Variation der Zufallszahlen für Generation G4 erhalten wurden. Eine detailliertere Darstellung unter Einbeziehung der jeweilig für A, B und C erzielten Abweichungen ist in Anhang H.4, Abbildung H.2 zu finden.

Zusammenfassend lässt sich hieran – im Vergleich zu den Ergebnissen der Generationen G3 und G4, die auf veränderten Datensätzen beruhen – ein nur geringer Einfluss der Zufallszahlenpopulation und somit eine erfolgreiche Entwicklung stabiler Routinen belegen.

7.2.6 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

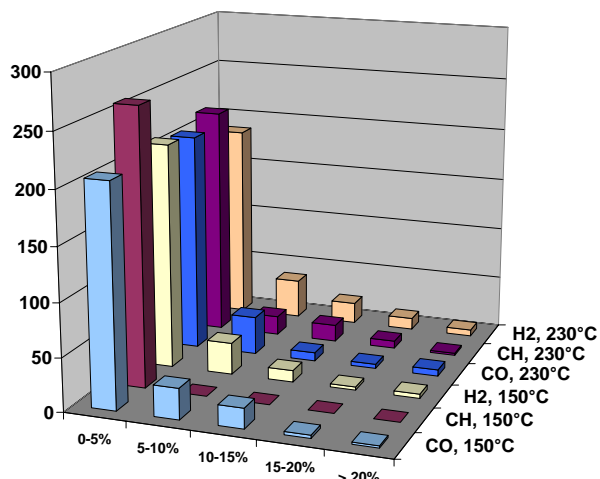
7.2.6.1 Vergleich doppelt präparierter Systeme

Wie angeführt wurden die angewandten Optimierungsroutinen zur Entwicklung der Generationen G2 bis G5 so erstellt, dass bei Auswahl identischer beziehungsweise bereits (erfolgreich) untersuchter Systeme eine Neuauswahl zugunsten eines noch nicht untersuchten Systems getroffen wurde. Dies dient der Untersuchung einer höheren Anzahl unterschiedlicher Katalysatoren und somit einem breiteren Abrastern des Suchraums. Pro Generation wurde jedoch auch zugelassen, dass Systeme mit gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Präparationssequenz (alternierend) in der Folgegeneration verbleiben dürfen. Diese letzten Routinen wurden allerdings nicht vollständig ausschließend generiert, so dass hierbei gelegentlich auch identische Katalysatorsysteme zur Neupräparation zugelassen wurden (vergleiche Abschnitt 6.10.4).

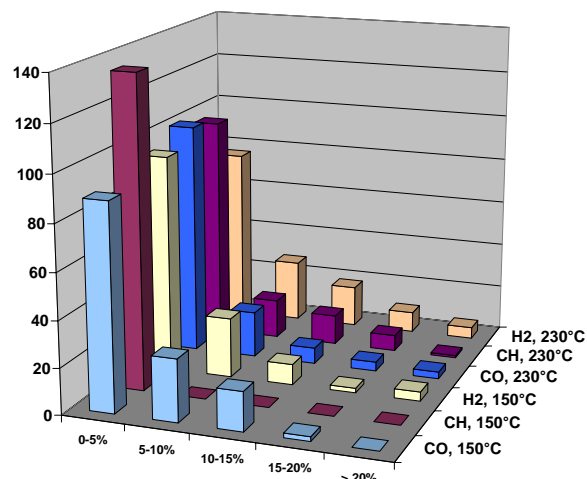
Hiermit wurde das Ziel verfolgt, zusätzlich zu den Informationen der Referenz Reproduzierbarkeiten über den Verlauf des Prozesses sowohl innerhalb der Bibliotheken einer Generation als auch generationenübergreifend zu beurteilen. Die Routinen sind dabei so strukturiert, dass eine Neuauswahl mit größerer Wahrscheinlichkeit Systeme mit mehreren Präparationsschritten betrifft.

Die inklusive Generation G6 aufgelisteten Katalysatoren umfassen 573 identische Systeme. Davon ausgehend wurde ermittelt,⁵ inwieweit die erzielten Umsätze identischer Katalysatoren streuen. Abbildung 7.13 zeigt, in welchen Bereichen die von gleichen Systemen erzielten Umsätze im Mittel vom je durchschnittlich erzielten Umsatz abweichen. Generell liegen die Ab-

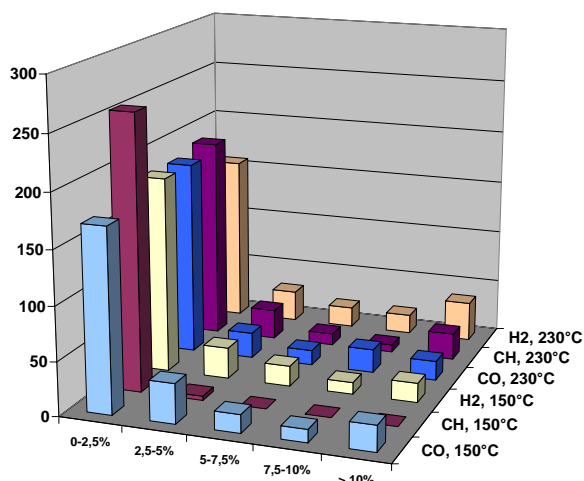
⁵ Ein automatisiertes MS-VBA[™]-Skript steht für die Analyse zur Verfügung.



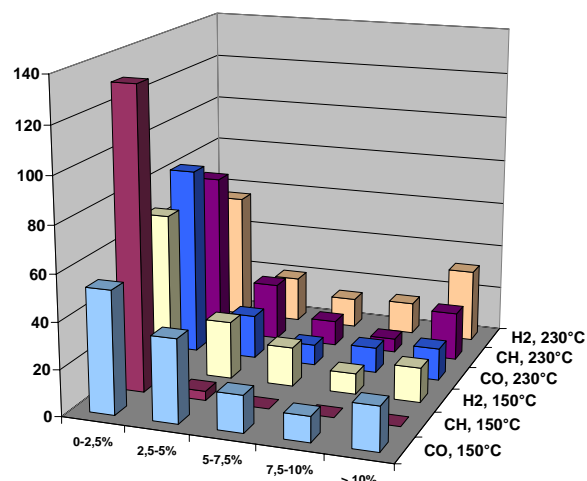
(a) Bewertung 1: Gleiche Systeme.



(b) Bewertung 1: Gleiche aktive Systeme.



(c) Bewertung 2: Gleiche Systeme.



(d) Bewertung 2: Gleiche aktive Systeme.

Abbildung 7.13: Umsatzvergleich identisch präparierter Systeme über die Generationen – Bewertung 1: Systeme gleicher Zusammensetzung; Bewertung 2: Bedingung: $Q = 1$; $X > X_{krit,min}$; Systeme gleicher Zusammensetzung.

weichungen der meisten untersuchten Systeme in den unteren Fehler-Bereichen. Die größten Abweichungen traten erwartungsgemäß bei höheren Temperaturen insbesondere im Rahmen der CO-Oxidation auf. Größte Aussagekraft bieten die Vergleiche als valide ($Q = 1$) und aktiv ($X > X_{krit,min}$) klassifizierter Systeme in Abbildung 7.13c und 7.13d.

7.2.6.2 Reproduktion, Generation G6

Generation G6 diente einzig der Reproduktion der besten 60 Katalysatoren aus G1-5. Die Präparation der Generation G6 erfolgte auf zwei Bibliotheken verteilt nach der 4fach Belegung des DSM31 (unter Verwendung von Position #1 für den Referenzkatalysator). Es sollten Informa-

tionen über die Reproduzierbarkeit des erzielten Rankings und entsprechend über die Qualität des Verfahrens erhalten werden.

Die Katalysatoren wurden anhand der hier erhaltenen Ergebnisse erneut bewertet und wiederum in den Datensatz der vorangehenden Generationen integriert. Zusammenfassend ergab sich, dass 67% der Katalysatoren erneut in TOP60 vertreten wären, weitere 20% rutschten in die TOP180 ab und 11% mussten in die TOP240 verschoben werden. Eine differenziertere Betrachtung zeigte, dass dies auf nur geringen Änderungen des RKXP beruhte (Abweichungen weniger stark gewichteter Parameter). Einzig 2% erfuhren eine signifikante Positionsänderung, was unter Umständen auf einen apparativen Fehler im Zuge der Präparation oder Messung zurückzuführen ist.

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens konnte dementsprechend bestätigt werden.

7.3 Ergebnisdatenbank

7.3.1 Zusammenstellung der erhaltenen Daten

Mit den vorliegenden Selektionsroutinen wurde eine Auswahlstrategie erstellt, die gemäß Kapitel 3, Tabelle 3.1 als statisch, erhaltend, unrein, rechts und *generational* zu charakterisieren ist. Mit der Zusammenführung der Daten der Eltern- und Folgegenerationen wurden über den Verlauf des Optimierungsprozesses große Datensätze erstellt. Auf den Messergebnissen basierend enthalten sie die in Tabelle 7.7 exemplarisch für einen Katalysator aufgeführten Informationen. Mit jeder Generation wurde ihr Informationsgehalt erweitert und unter Berücksichtigung des Qualitätskriteriums Q die Datenqualität kontinuierlich verbessert. Mit Generation G6 stellen sie eine Datenbank über alle Messungen, sowie über das Verhalten der 2 028 individuellen Katalysatoren dar.

Angepasste VBA[™]-Skripte erlauben die Definition von Such- und Sortieralgorithmen, die gezielt nach definierten Charakteristika suchen und die zugehörigen Individuen neu zusammenstellen können.

7.3.2 Analyse - Aktive Materialien

Anhand der Suchraumvisualisierung in Abbildung 7.5 und 7.6 ließen sich die Aktivkomponenten (gegebenenfalls auch als *lead* zu bezeichnen) bereits eindeutig identifizieren. Dies kann indes auch automatisiert entsprechend vorzugebender Suchparameter erfolgen. Die Ergebnisdatenbanken wurden nach allen Systemen durchsucht, die entsprechende Kriterien erfüllen und ihre Gemeinsamkeiten analysiert. Bei der Suche nach aktiven Komponenten etwa wurden die in

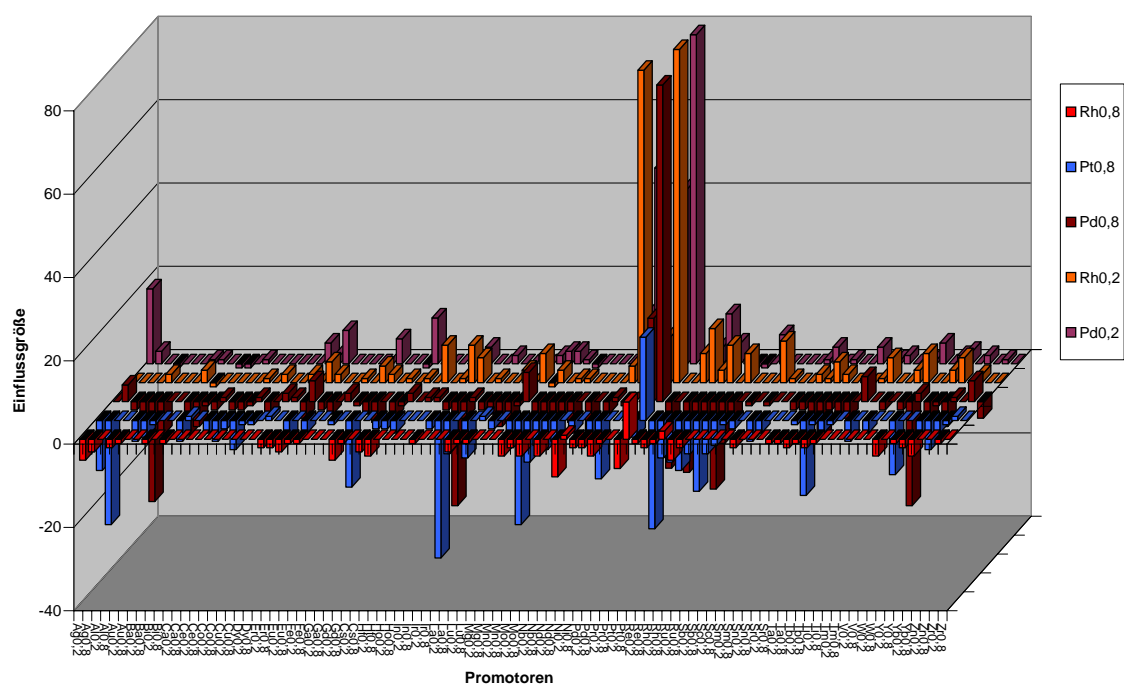
Tabelle 7.7: Katalysatordatenbank – exemplarische Auflistung für den Katalysator der Rankingposition #1.

Katalysator	#1	T ₁ -Umsatz	#1	T ₂ -Umsatz	#1	Präparation	#1
G-Nr	8	Stufe (CO)	5	Stufe (CO)	5	Anzahl Kat	2
Generation	6	Stufe (Propen)	4	Stufe (Propen)	5	Anzahl Mx	2
Monolith	1	Stufe (H ₂)	5	Stufe (H ₂)	3	Fällung Pr ₁	
Monolith-Laufnr.	39	Stufe (Preis)	5	Stufe (Preis)	5	Fällung Pr ₂	
Kat-Nummer	23	CO	94,33	CO	100,00	Fällung Pr ₃	
Kat-Laufnummer	23	C ₃ H ₆	9,27	C ₃ H ₆	98,00	Gehalt Pt	1,6
Ranking-Generation	1	H ₂	46,65	H ₂	54,94	Pr _{Schritt} Pt	2
Ranking Aktuell	1	σ CO	3,60	σ CO	0,00	Gehalt Pd	0,8
Kat.	Pd _{0,8} Pt _{1,6}	σ C ₃ H ₆	4,02	σ C ₃ H ₆	1,40	Pr _{Schritt} Pd	1
Code	2784894	σ H ₂	0,70	σ H ₂	6,93	Gehalt Rh	0
x1	2	X(CO) [%]	19,72	X(CO) [%]	90,14	Pr _{Schritt} Rh	0
x2	2	X(C ₃ H ₆) [%]	1,50	X(C ₃ H ₆) [%]	25,71	Gehalt Ru	0
x3	2	X(H ₂) [%]	4,50	X(H ₂) [%]	50,16	Pr _{Schritt} Ru	0
n1	29	σ (CO) [%]	0,15	σ (CO) [%]	4,68		
n2	31	σ (C ₃ H ₆) [%]	0,15	σ (C ₃ H ₆) [%]	0,15		
n3	31	σ (H ₂) [%]	6,94	σ (H ₂) [%]	6,66		
Bewertung	#1						
Q _A	1						
RKX	90						
RKXP	90						
P _F	16800,0						
σ _A	2,253781479						

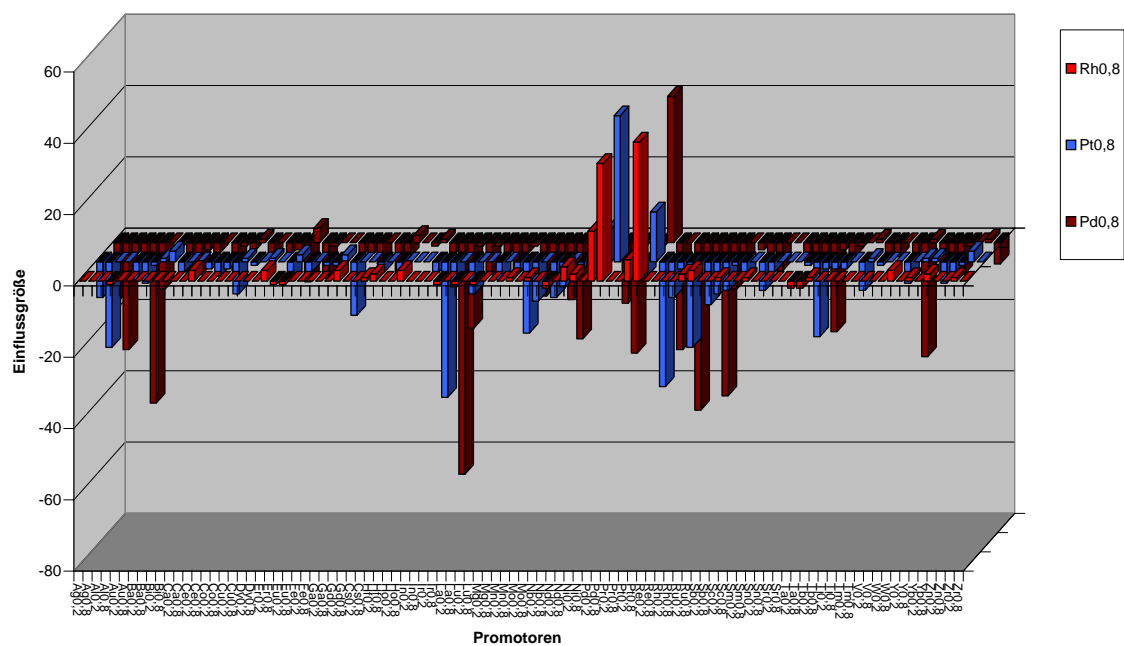
Tabelle 7.8 angegebenen Suchparameter ausgeführt und das dazu aufgeführte Ergebnis erhalten. Es bestätigte die bereits identifizierten Elemente und ergänzte diese Information um Daten zur durchschnittlichen Qualität ihrer Zusammensetzung bezüglich einer katalytischen Zielgröße.

Tabelle 7.8: Identifizierte Aktivmaterialien (*leads*) – Vorgaben zur Auswahl: $X(\text{CO}, 150^\circ\text{C}) > X_{\text{krit,min}}, 85\%$; $X(\text{HC}, 150^\circ\text{C}) > X_{\text{krit,min}}, 60\%$; $X(\text{CO}, 230^\circ\text{C}) > X_{\text{krit,min}}, 90\%$; $X(\text{HC}, 230^\circ\text{C}) > X_{\text{krit,min}}, 90\%$ sowie je mindestens fünf als gültig ($Q = 1$) klassifizierte Messungen des Elements.

CO				HC		
150°C	Gen	Aktiver Anteil	Güte (häufigst)	Gen	Aktiver Anteil	Güte (häufigst)
	Rh _{0,8}	100,00	Level 3			
	Pt _{0,8}	98,55	Level 4			
	Pd _{0,8}	96,99	Level 3			
	Rh _{0,2}	96,76	Level 1			
	Pd _{0,2}	94,74	Level 1			
230°C	Gen	Aktiver Anteil	Güte (häufigst)	Gen	Aktiver Anteil	Güte (häufigst)
	Rh _{0,8}	100,00	Level 4	Pt _{0,8}	96,63	Level 4
	Pd _{0,8}	99,57	Level 5	Pd _{0,8}	95,27	Level 4
	Pt _{0,8}	99,52	Level 5	Rh _{0,8}	92,41	Level 1
	Pd _{0,2}	98,83	Level 5			
	Rh _{0,2}	97,98	Level 1			
	Pt _{0,2}	96,60	Level 5			



(a) CO-Umsatz, $T_1 = 150^\circ\text{C}$.



(b) HC-Umsatz, $T_2 = 230^\circ\text{C}$.

Abbildung 7.14: Überblick über generelle promotierende und desaktivierende Effekte der 49 Komponenten mit als aktiv identifizierten Materialien.

7.3.3 Analyse - Einfluss von Zweitmetallen, Signifikanz

Die Dominanz der in Abschnitt 7.3.2 identifizierten Komponente führte zur Auto-Adaption des Verfahrens gegenüber der Auffindung jeweils optimaler Additive. Entsprechend wurde die Frage nach deren automatischer Identifizierung interessant.

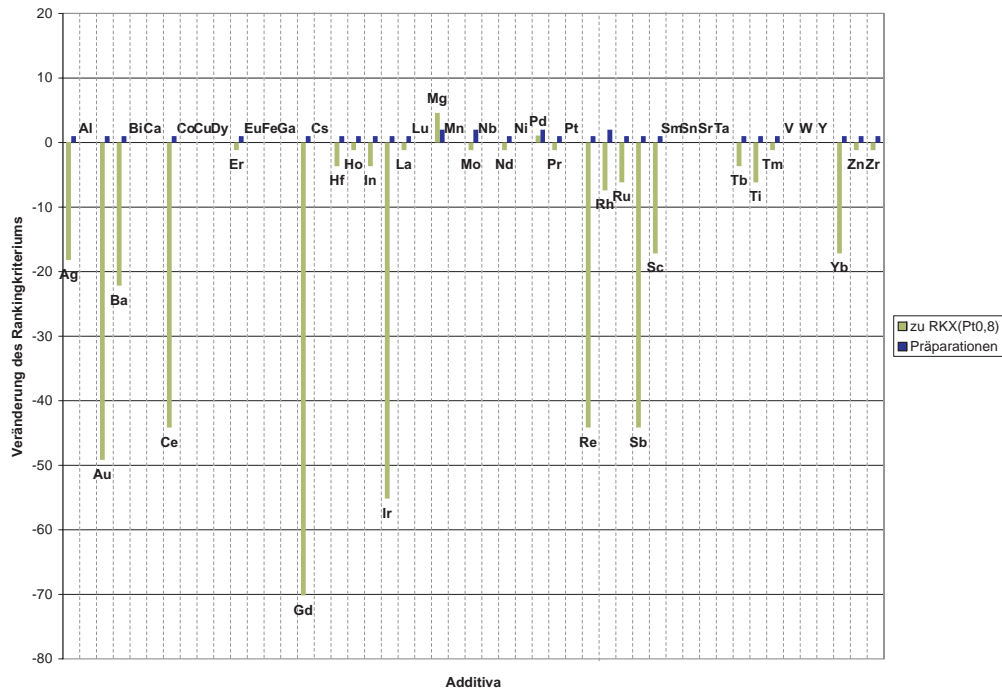
Eine globale Suche über den Datensatz, die mit der als *lead* identifizierten Komponente auftretende Zusammensetzungen mit additiven Komponenten sucht und deren Einfluss auf das Aktivmaterial bewertet, führte zu den in Abbildung 7.14 dargestellten Graphen. Ihnen kann jedoch nur eine geringe Aussagekraft beigemessen werden, da zu viele unterschiedliche Einflüsse durch weitere Elemente mit in die entsprechende Betrachtung einfließen.

Eine differenziertere Beurteilung erlaubte die Betrachtung ausschließlich binärer Zusammensetzungen mit festgelegten Additivgehalten, wie anhand von 0,8 Gew.-% Pt/Al₂O₃ mit Additiven von 0,2 Gew.-% und 0,8 Gew.-% gezeigt (Abbildung 7.15). Nachteilig ist hier, dass einerseits – trotz der Kodierungsbevorzugung bimetallischer Systeme – nicht alle Kombinationen untersucht wurden. Auch hier ist die Aussagekraft entsprechend gering und die Informationsausbeute lückenhaft. Zudem müssen signifikante Effekte eine Veränderung größer der in Gleichung (7.2) angegebenen Signifikanzschwelle bewirken. Tendenzen sind nur bedingt erkennbar.

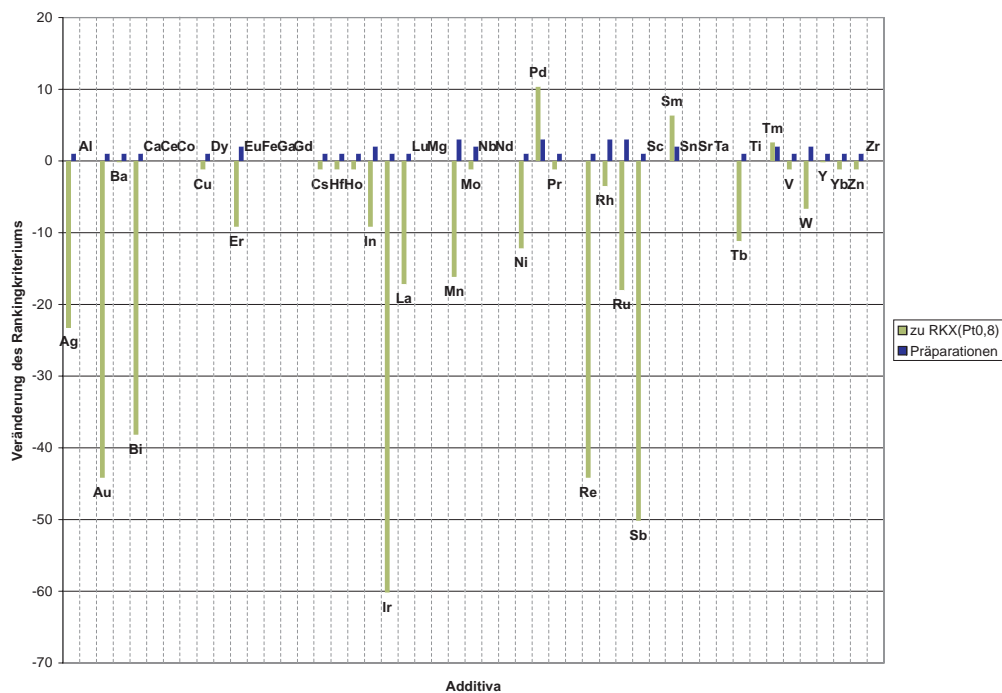
Detailliertere Zusammenhänge lassen sich über *scatterplots*,⁶ wie in Abbildung 7.16 dargestellt, erzielen. Sie decken jedoch immer nur einzelne Kombinationen ab. Zu solch aussagekräftigen Diagrammen, wie sie die Beispiele in Abbildung 7.16a bis 7.16c zeigen, werden die vollständigen Einzeldaten der Kombinationen benötigt. Diese gehen aus dem Verfahren allerdings nur für dominierende Materialien hervor.

Es lässt sich somit hierzu festhalten, dass zwar ein Einblick in die komplexeren Zusammenhänge der Gehaltsvariationen genommen werden konnte, eine definierte Aufdeckung signifikanter Effekte anhand des zur Verfügung stehenden Datensatzes allerdings nicht erfolgen konnte. Für derartige Zielsetzungen jenseits der Optimierung und der Auffindung vielversprechender Aktivkomponenten müssen andere Verfahren, wie etwa DoE eingesetzt werden.^[95] Basierend auf den Ergebnissen des Verfahrens bietet sich indes die Möglichkeit zur Anwendung eines DoE (siehe Abschnitt 2.3.2) aufbauend auf interessanten Einzelergebnissen. Arbeiten zur Validierung von DoE unter Verwendung des 128-Kanal-Monolithreaktors sind Gegenstand aktueller Forschungsprojekte.^[271] Die gezielte Kombination beider Verfahren verspricht ein weiterführendes, leistungsfähiges Vorgehen zur Exploration und Exploitation eines Suchraumes.

⁶ Streudiagramm: Graphische Darstellung von beobachteten Wertepaaren zweier statistischer Merkmale.

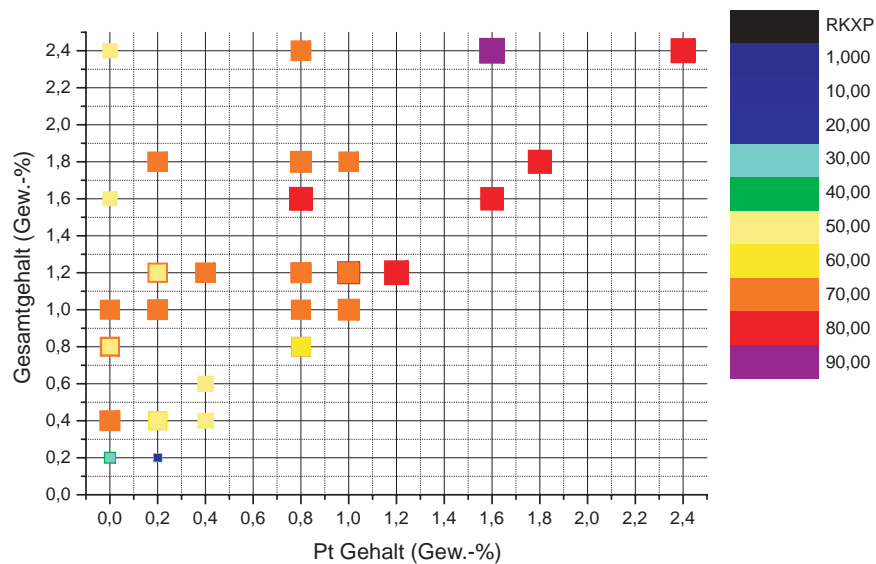


(a) Binäres System mit 0,8 Gew.-% Pt und 0,2 Gew.-% eines Zweitmetalls, $T_1 = 150^\circ\text{C}$.

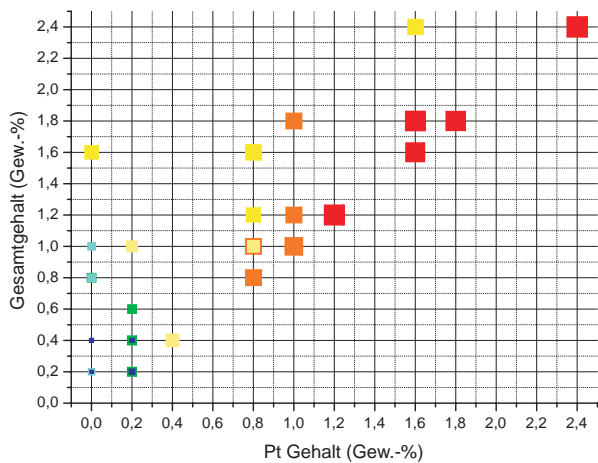


(b) Binäres System mit 0,8 Gew.-% Pt und 0,8 Gew.-% eines Zweitmetalls, $T_1 = 150^\circ\text{C}$.

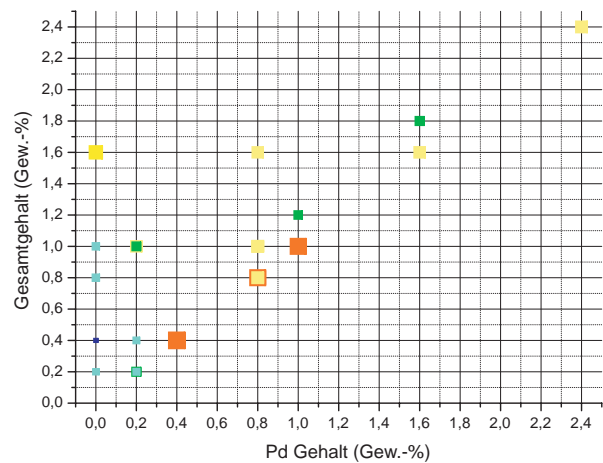
Abbildung 7.15: Überblick über promotierende und desaktivierende Effekte der 49 Komponenten in binären Systemen – betrachtet werden Abweichungen des erzielten Bewertungskriteriums RKX der jeweiligen Zusammensetzung zum durch die einzelne Aktivkomponente erzielten Bewertungskriterium (je Mittelung über alle verfügbaren, als gültig klassifizierten Datensätze unter Angabe der Anzahl aller zugrundeliegenden Datensätze).



(a) Binäre Systeme aus Pt und Pd.



(b) Binäre Systeme aus Pt und Rh.



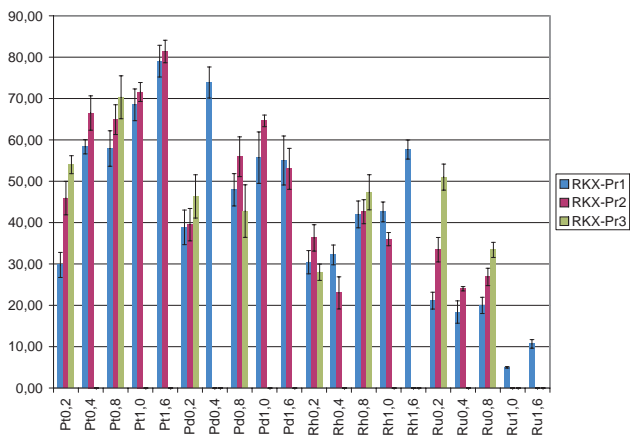
(c) Binäre Systeme aus Rh und Pd.

Abbildung 7.16: Einfluss eines Zweitmetalls auf variierende Gehalte eines Aktivmaterials – Gesamtmetallbeladung gegen Metallgehalt unter farbiger Abstufung des je erhaltenen RKXP (rechts).

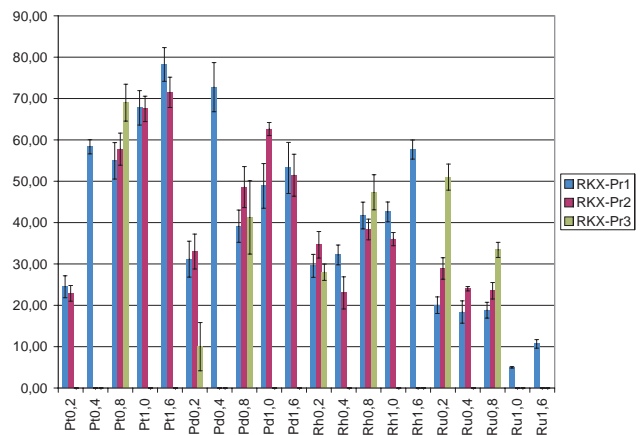
7.3.4 Analyse - Trends apparativer Einflüsse, Signifikanz

Neben der Identifikation vielversprechender Materialien kann der erhaltene Datensatz auch zugrundegelegt werden, um apparative Einflüsse aufzudecken. Am Beispiel der Mehrstufenpräparation wurde durch Sortieralgorithmen nach Präparationen einer Aktivkomponente im ersten, zweiten oder dritten Präparationsschritt gesucht. Es resultierten die in Abbildung 7.17 dargestellten Zusammenhänge.

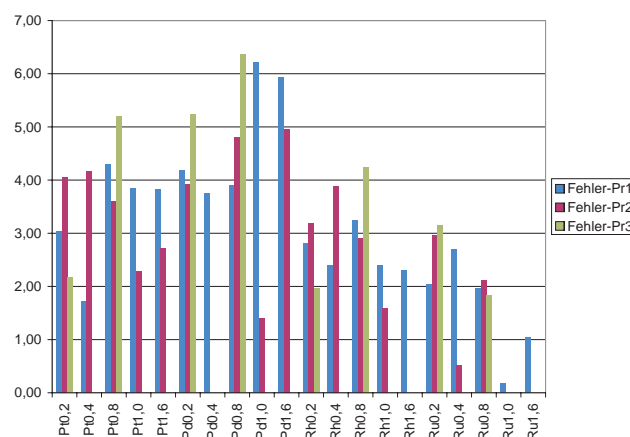
Betrachtet man hierbei ausschließlich Abbildung 7.17a, so zeigt sich etwa für Platin eine mittlere Zunahme der Aktivität, je später die *pseudo-iw.*-Imprägnierung erfolgte. Bezieht man Abbildung 7.17b mit in die Betrachtung ein, so relativiert sich dieser Eindruck, da derselbe Effekt nicht für Präparationen aufzutreten scheint, welche nur eine aktive Komponente enthalten.



(a) Betrachtung RKX aller Systeme: Generation G1-G6.



(b) Betrachtung RKX für Systeme mit einem Aktivmaterial: Generation G1-G6.



(c) Betrachtung σ_A : Generation G1-G6.

Abbildung 7.17: Abhängigkeit des Rankingkriteriums von der Präpositionsposition (Mehrstufenpräparation: Aufgabe eines Aktivmaterials in Präparationsschritt Pr_1 , Pr_2 und Pr_3).

Auch eine Änderung des apparativen Fehlers kann nicht mit einer Änderung der Präparationsfolge korreliert werden (Abbildung 7.17c).

Auch Aussagen über präparative Einflüsse müssen differenziert betrachtet werden und sollten ebenso keine Zielsetzung eines GA als *stand-alone*-Verfahren darstellen.

7.4 Virtuelles Screening

Die große Stärke Evolutionärer Algorithmen liegt gegenüber der vorangehenden Fragestellung in der gezielten Suche vorteilhafter Elemente in einem breiten, nur teilweise zusammenhängenden Suchraum. Von Interesse ist so primär, inwiefern etwa einzelne, isolierte, vorteilhafte Individuen aus einem solchen Suchraum gefunden werden können. Die Abhängigkeit von Zufallsexperimenten erlaubt hierauf *a priori* keine befriedigende Antwort. Ist auch der direkte Zufallszahleneinfluss auf den Gesamtprozess gering, so verhindert er dennoch die Vorhersagbarkeit der eingeschlagenen Suchpfade. Es lassen sich einzig durch wiederholte Untersuchungen identischer Suchräume und Antwortflächen grobe Wahrscheinlichkeiten zur Auffindung definierter Systeme bestimmen. Die Übertragbarkeit auf reale Suchen in unbekannten Parameterräumen ist fraglich, da auch hier die Analysenqualität und die Geometrie der Antwortfläche eine entscheidende Rolle spielen.

In Übertragung auf die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Technologien stellt sich etwa die Frage, wie effektiv einzelne aktive Komponenten gegebenenfalls in einem von Rauschen dominierten Feld zum einen unter den Messbedingungen der Anlage und zum anderen mit dem entwickelten Verfahren auffindbar sind. Um solche Fragen im Vorfeld einer Untersuchung

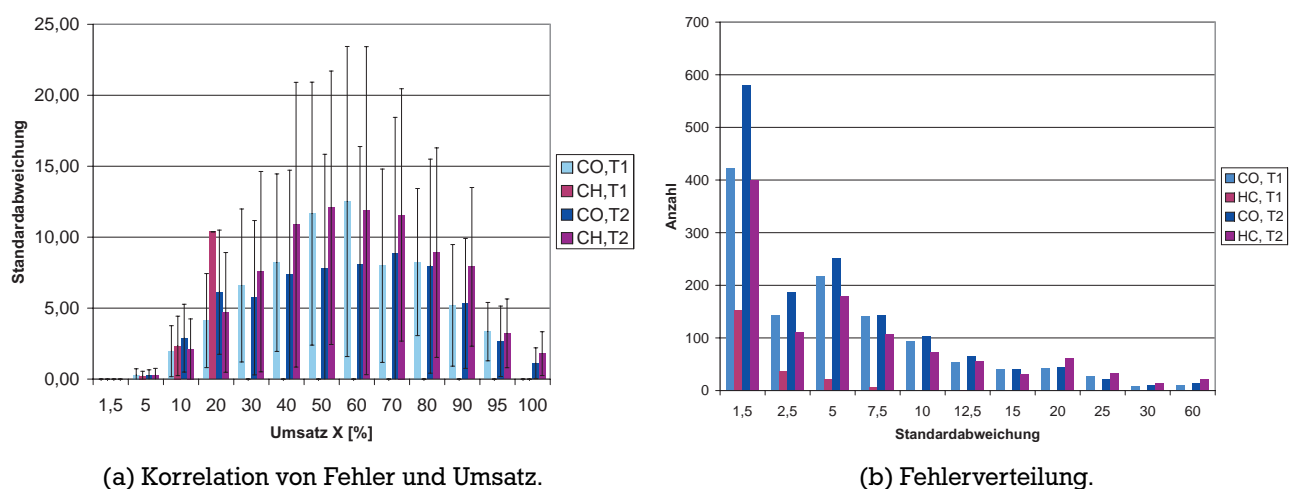


Abbildung 7.18: Betrachtung der Fehlerverteilung über Messungen mittels des 128-Kanal-Monolithreaktors.

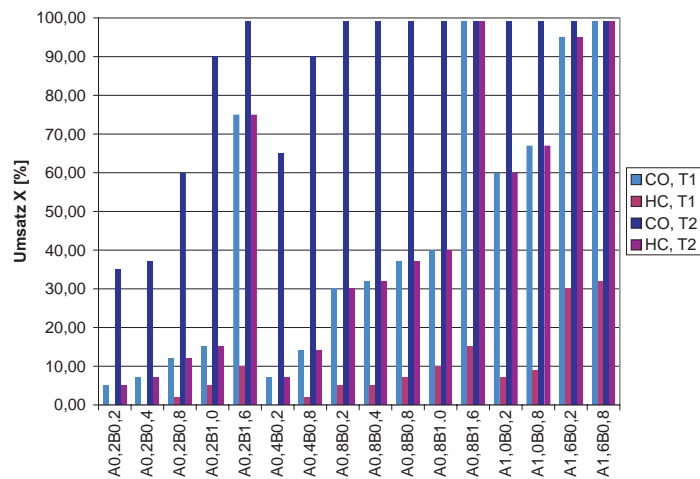
zu klären, wurde basierend auf den Ergebnissen der Studie und den aus der Validierung (Abschnitt 5.7) zugänglichen Daten ein Screening virtueller Suchräume unter Einbeziehung der experimentellen Gegebenheiten der vorliegenden HT-Plattform ermöglicht.

Nach Konstruktion einer Antwortfläche⁷ konnte ein Optimierungsverfahren analog der durchgeführten Untersuchungen ausgeführt werden. Aus der virtuellen Antwortfläche resultierende Umsätze wurden mit einem für den 128-Kanal-Monolithreaktor typischen Umsatzfehler verrechnet. Die Ermittlung des anzuwendenden Umsatzfehlers erfolgte in Bezug auf die für die Anlage ermittelten Daten (Abbildung 7.18) abermals unter Anwendung von Zufallszahlen. In zwei Zahlenkolonnen A und B wurden TRNG vorgelegt, die den Fehlerbetrag und die Richtung (Addition/Subtraktion) bestimmen. Der Betrag errechnete sich hierbei in Abhängigkeit des designierten Umsatzes (Abbildung 7.18a) als zufälliger Anteil der je im Mittel zu beachtenden Standardabweichung. Bei Berücksichtigung der aufgetretenen Fehlerhäufigkeit und Schwankungsbreite (Abbildung 7.18b, Kolonne A: Zufallszahlen von 0 bis 100) kann der designierte Umsatz um einen entsprechenden Anteil erhöht oder reduziert werden (Kolonne B: binäre Zufallszahlenreihe). Wie das Optimierungsverfahren selbst wurde die virtuelle Katalysatorevaluierung in MS-VBA[™] realisiert und kann entsprechend die apparativen Schritte der HT-Plattform ersetzen.

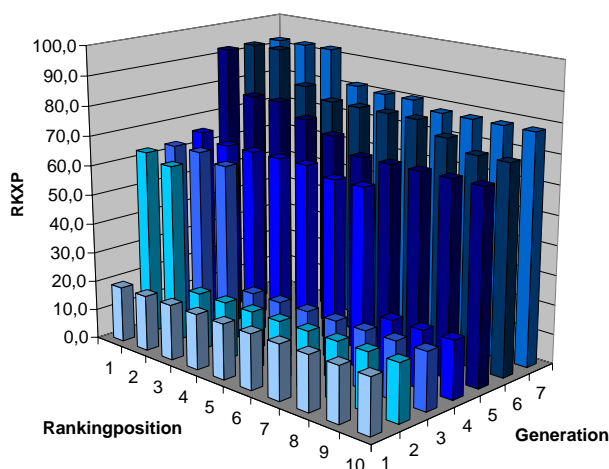
Exemplarisch ist hierzu in Abbildung 7.19 die Anwendung auf einen Suchraum von analogem Aufbau und Größe der experimentell ausgeführten Arbeiten gezeigt. Es liegen dieselben Evaluierungszielstellungen zugrunde und die anfänglichen Parametereinstellungen des GA wurden den Generationen G4-G6 der Studie entnommen. In zwei Untersuchungen wurde zum einen eine Startpopulation SP1 eingesetzt, die auf einer zur realen Durchführung identischen Auswahl beruht. Zum anderen wurde mit Startpopulation SP2 eine alternative Zufallszahlenauswahl zugrundegelegt. Ein Optimierungsprozess wurde je über alle Generationen mit einer konstanten Populationsgröße von 480 Individuen ausgeführt. Als Antwortfläche wurde nur einer bimetalischen Kombination zweier Komponenten A und B eine Aktivität zur Oxidation von CO und HC zugewiesen (Abbildung 7.19a). Eine entsprechende Kombination war nur in Startpopulation SP1, nicht aber in SP2 vertreten.

Es resultierte der in Abbildung 7.19b und 7.19c dargestellte Fortschritt der Optimierungsverfahren. Alle als optimal vorgegebenen Kombinationen wurden mit beiden Startpopulationen nach sieben Generationen identifiziert und finden sich an den Spitzenpositionen des Rankings wieder. Aus der kontinuierlichen Analyse der Rankingpositionen wurde mit Generation G_V4 eine Anpassung der Selektionsoperatoren durch eine Verstärkung des Elitismus-Operators vorgenommen

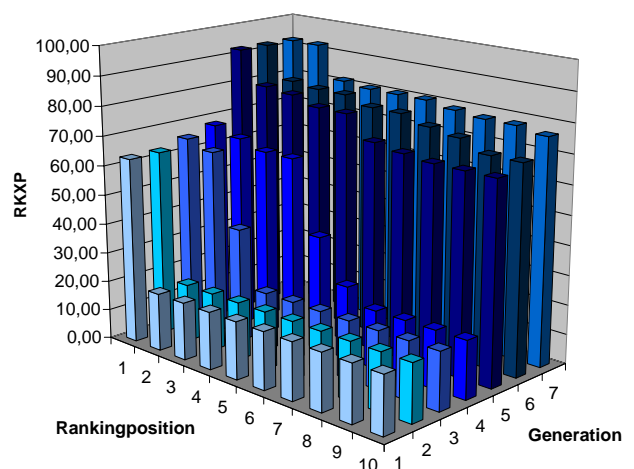
⁷ Basierend auf dem beobachteten Aktivitätsverlauf wurden einzelnen Elementen/Elementkombinationen in Abhängigkeit ihres Gehaltes entsprechende Aktivitäten beziehungsweise Umsatzwerte zugewiesen.



(a) Umsatzvorgaben.



(b) Fortschritt der Optimierung.



(c) Fortschritt der Optimierung bei alternativer Startpopulation.

Abbildung 7.19: Screening einer virtuellen Antwortfläche unter Verwendung der vorangehend evaluierten Einstellungen – die Antwortfläche eines identisch aufgebauten Suchraums enthält nur eine aktive Binärkombination A_aB_p .

(Garantie einer leistungsorientierten Aufnahme der besten zehn, die 10% der Selektionspopulation ausmachen).

Analoge Untersuchungen des identischen Suchraums unter Variation der Zufallszahlenkolonnen brachten für beide Startpopulationen vergleichbare Ergebnisse. Dies bestätigt sowohl die Zuverlässigkeit des realisierten GA als auch deren erfolgreiche Kombination mit der HT-Plattform des 128-Kanal-Monolithreaktors – ein leistungsfähiges Verfahren zur Auffindung verbesserter Katalysatoren.



8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wurde die bestehende Hochdurchsatztechnologie des 128-Kanal-Monolithreaktors zur Bewertung von Katalysatordatensätzen in ein *stand-alone*-Optimierungsverfahren auf Basis Evolutionärer Algorithmen (EA) integriert. Als Zielvorgabe wurde dem Optimierungsverfahren die Auffindung einer optimalen Katalysatorzusammensetzung zur Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (HC) bei niedriger Temperatur zugrundegelegt. Als Testgas diente ein Prüfgas, das stark vereinfacht eine Abgaszusammensetzung eines Verbrennungsmotors bei mageren Betriebsbedingungen simuliert.

Gegenstand der Untersuchungen waren Metall-Träger-Katalysatoren, die über *pseudo-incipient-wetness* aus Metall-*precursor*-Lösungen auf einen γ -Al₂O₃-*washcoat* präpariert wurden. Im Mittelpunkt der Optimierung stand die Variation der Aktivmaterialien sowie ihrer jeweiligen Gehalte. Hierzu wurden 49 Elemente betrachtet, die – ausgehend von einer allgemeinen Katalysatordefinition – uneingeschränkt austauschbar waren. Mit Ausnahme einiger grober Vorgaben, die unter industriellen Gesichtspunkten an die Vorläuferverbindungen gestellt wurden, wurden weder Katalysatorzusammensetzung noch Katalysatora Auswahl heuristisch oder durch vorangehende Kenntnisse beeinflusst.

Im Sinne einer Mehrkriterienoptimierung (*multi-objective optimisation*) trugen neben den Umsätzen an CO und HC auch die materialbedingten Kosten der Katalysatoren zur Bewertung bei. Sowohl Konzept der Versuchsanlage, Testbedingungen als auch Zielvorgaben lagen bewusst nahe einer technischen Anwendung. Ziel der Untersuchungen war allerdings nicht primär die Auffindung neuer Katalysatorzusammensetzungen, sondern die Evaluierung der kombinierten Hochdurchsatztechnologien. Das Verhalten der EA, genauer das eines Genetischen Algorithmus (GA), in einem großen, diversen Suchraum war in Kombination mit der Hochdurchsatzplattform des 128-Kanal-Monolithreaktors zur direkten experimentellen Bestimmung der katalytischen Ergebnisse zu validieren.

Schwerpunkt der Integration der apparativen Technologie wurde auf eine hohe Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Katalysatoren über Bibliotheken und Generationen hinweg gelegt. Der Katalysatorbewertung wurden spezifische experimentelle Designs zugrundegelegt, welche die Katalysatorverteilung über eine Bibliothek optimierten.

Mit unter MS-Excel™ lauffähigen VBA™-Routinen wurde auf eine konventionelle Softwareumgebung zurückgegriffen, um einfache und ebenso flexible Routinen zur Ausführung der klassischen Algorithmusoperatoren eines GA zu erhalten. Diese erlaubten die erfolgreiche Durchführung des Optimierungsprozesses ohne ein vorangehendes Training oder den kombinierten Einsatz Künstlicher Neuroner Netze. Die Einrichtung eines als statisch, erhaltend, unrein, rechts und ge-

nerational¹ zu charakterisierenden Optimierungsprozesses erfolgte auf Basis literaturbekannter Heuristik.

In Kombination mit dem 128-Kanal-Monolithreaktor wurden in fünf Generationen über 2 000 Katalysatoren untersucht. Mit Untersuchung von etwa 1,2% des vorliegenden Suchraums konnte eine optimale Katalysatorzusammensetzung identifiziert werden, welche einer technischen *state-of-the-art*-Technologie nahe kommt, und die Validität des Verfahrens bestätigte.

Der Optimierungsprozess ermöglicht die effiziente Auffindung aktiver Systeme in großen Datensätzen und die gezielte Optimierung zum globalen Maximum. Auf Basis der Mehrkriterienoptimierung konnte das Verfahren stark sensitiv auf externe Zielvorgaben reagieren, wodurch die große Bedeutung der katalytischen Bewertungskriterien deutlich wurde.

Jenseits der Zielvorgabe der Optimierung ist die Anwendungsbreite eines reinen GA indes als gering zu bewerten. Zwar ließen sich die aktiven Materialien des Suchraums eindeutig identifizieren. Weitergehende Untersuchungen zeigten sich jedoch stark abhängig von Raster- und Detailtiefe des untersuchten Suchraums. So sind qualitative und quantitative Aussagen über katalytische Zusammenhänge nur bedingt möglich und erfordern zur gezielten Ausnutzung je nach Schwerpunkt Kombinationen des Verfahrens mit deterministischen Optimierungstechnologien oder DoE.

Zusammenfassend steht in Kombination mit der anwendungsrelevanten Hochdurchsatztechnologie des 128-Kanal-Monolithreaktors ein validiertes Verfahren zur Verfügung, das in dieser Form flexibel auf eine Reihe unterschiedlicher Fragestellungen angesetzt werden kann. Der Wert des Verfahrens steigt insbesondere, wenn dies eine technisch vergleichbare Katalysatorgeometrie zum angewandten monolithischen Wabenkörper besitzt. Die erfolgreiche Integration ermöglicht automatisiert, auch ohne vorangehende Erkenntnisse, in einem designierten Suchraum nach neuen katalytischen Lösungen zu suchen oder bestehende Formulierungen zu optimieren.

Die apparative Technologie kann auf Basis der erfolgreichen Integration auch in Optimierungsverfahren mit alternativen Schwerpunkten integriert werden. Genetische Algorithmen zeichnen sich jedoch in Bezug auf eine Optimierung als leistungsstarke Strategie aus, deren geringe Ansprüche und hohe Flexibilität sie zu einem idealen Werkzeug in der Katalysatorentwicklung machen.

Die erzielten Ergebnisse stehen der weiterführenden Untersuchung sowohl im Rahmen wissensbasierter (rationaler) Ansätze der Katalysatorentwicklung als auch selbstlernender Systeme wie ANN beziehungsweise der Generierung von Deskriptoren zu Verfügung.

¹ Bei konstanter positiver Auswahlwahrscheinlichkeit dürfen alle Individuen in jeder Generation mehrere Nachkommen erzeugen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] W. F. Maier, K. Stoewe, S. Sieg, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 6016–6067.
- [2] M. Lucas, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 254, 35–43.
- [3] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chemie Ingenieur Technik* **1999**, 71, 873–877.
- [4] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, M. Baerns, *Topics in Catalysis* **2000**, 13, 249–252.
- [5] P. Claus, D. Hönicke, T. Zech, *Catalysis Today* **2001**, 67, 319–339.
- [6] V. Tomasic, F. Jovic, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 311, 112–121.
- [7] D. Wolf, O. V. Buyevskaya, M. Baerns, *Applied Catalysis A: General* **2000**, 200, 63–77.
- [8] K. Omata, M. Hashimoto, Y. Watanabe, T. Umegaki, S. Wagatsuma, G. Ishiguro, M. Yamada, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 262, 207–214.
- [9] J. Paul, R. Janssens, J. Denayer, G. Baron, P. Jacobs, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2005**, 7, 407–413.
- [10] A. Corma, J. M. Serra, *Catalysis Today* **2005**, 107–108, 3–11.
- [11] G. Grubert, S. Kolf, M. Baerns, I. Vauthey, D. Farrusseng, A. C. van Veen, C. Mirodatos, E. R. Stobbe, P. D. Cobden, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 306, 17–21.
- [12] M. Krämer, M. Duisberg, K. Stöwe, W. Maier, *Journal of Catalysis* **2007**, 251, 410–422.
- [13] F. Clerc, D. Farrusseng, Platform for Building Stochastic Optimization Algorithms, <http://eric.univ-lyon2.fr/fclerc/opticatUK.htm>.
- [14] M. Holena, T. Cukic, U. Rodemerck, D. Linke, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2008**, 48, 274–282.
- [15] M. Bechem, Hochleistungsscreening: Der schnelle Weg zur richtigen Substanz, <http://www.leverkusen.com/news/tag/000620/Bayer10.html>, **2000**.
- [16] D. Maclean, J. Baldwin, V. Ivanov, Y. Kato, A. Shaw, P. Schneider, E. Gordon, Glossary of Terms Used in Combinatorial Chemistry, <http://www.iupac.org/reports/1999/7112maclean/index.html>, **1999**.
- [17] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2494–2532.
- [18] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science (Washington D. C.)* **1995**, 270, 273–5.

-
- [19] A. Hagemeyer, P. Strasser, A. F. Volpe, *High Throughput Screening in Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [20] Positionspapier Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung, DECHEMA-Arbeitskreis Hochdurchsatzforschung für Materialien, Katalysatoren und Formulierungen, April **2006**.
- [21] D. Maclean, J. J. Baldwin, V. T. Ivanov, Y. Kato, A. Shaw, P. Schneider, E. M. Gordon, *Pure and Applied Chemistry* **1999**, *71*, 2349–2365.
- [22] F. Schueth, Winnacker-Küchler: *Chemische Technik, Band 5*. (Herausgeber: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Seiten 549–545.
- [23] S. Senkan, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 312–329.
- [24] G. Somorjai, J. Park, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 9352–9368.
- [25] F. Schüth, D. Demuth, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, *78*, 851–861.
- [26] P. Claus, Skript zur Vorlesung Heterogene Katalyse, Technische Universität Darmstadt, **WS 2003/2004**.
- [27] S. Cypes, J. Cizeron, A. Hagemeyer, A. Volpe Jr, *Handbook of Green Chemistry – Green Catalysis, Vol 2: Heterogeneous Catalysis* (Herausgeber: P. T. Anastas, R. H. Crabtree), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**, Kapitel High-Throughput Screening of Catalyst Libraries for Emissions Control, Seite 247.
- [28] K. Stöwe, Design of Experiment DoE and Data Mining, Dechema Summer School Oberthal, September **2008**.
- [29] hte AG, hte – the high throughput experimentation company, www.hte-company.de, Mai **2004**.
- [30] M. T. Reetz, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 284–310.
- [31] D. Belder, M. Ludwig, L.-W. Wang, M. T. Reetz, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 2523–2526.
- [32] R. A. Potyrailo, *Proceedings of SPIE-International Society for Optical Engineering* **2002**, *4578*, 366–377.
- [33] C. Breuer, Diplomarbeit, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
- [34] F. J. Keil, *Chemical Engineering Science* **2004**, *59*, 5473–5478.
- [35] U. Ackermann, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, *76*, 508–511.
- [36] F. Schueth, O. Busch, C. Hoffmann, T. Johann, C. Kiener, D. Demuth, J. Klein, S. Schunk, W. Strehlau, T. Zech, *Topics in Catalysis* **2002**, *21*, 55–66.

-
- [37] S. Thomson, C. Hoffmann, S. Ruthe, H. W. Schmidt, F. Schüth, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 220, 253–264.
- [38] J. J. Hanak, *Journal of Materials Science* **1970**, 5, 964–971.
- [39] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 483–488.
- [40] T. F. Jaramillo, S.-H. Baeck, A. Kleiman-Schwanstein, E. W. McFarland, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, 297–301.
- [41] A. Hagemeyer, B. Jandeleit, Y. Liu, D. M. Poojary, H. W. Turner, A. F. Volpe, W. Henry Weinberg, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221, 23–43.
- [42] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, 280, 267–270.
- [43] T. Zech, G. Bohner, J. Klein, *Catalysis Today* **2005**, 110, 58–67.
- [44] J. Klein, T. Zech, J. M. Newsam, S. A. Schunk, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 254, 121–131.
- [45] P. Bäuerle, *Nachrichten aus der Chemie* **2004**, 52, 19–24.
- [46] J. Pérez-Ramírez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today* **2000**, 60, 93–109.
- [47] M. Lucas, P. Claus, *Chemie Ingenieur Technik* **2001**, 73, 252–257.
- [48] I. Hahndorf, O. Buyevskaya, M. Langpape, G. Grubert, S. Kolf, E. Guillon, M. Baerns, *Chemical Engineering Journal* **2002**, 89, 119–125.
- [49] J. M. Serra, A. Chica, A. Corma, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 239, 35–42.
- [50] J. S. Paul, P. A. Jacobs, P.-A. W. Weiss, W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 265, 185–193.
- [51] G. Morra, A. Desmartin-Chomel, C. Daniel, U. Ravon, D. Farrusseng, R. Cowan, M. Kruische, C. Mirodatos, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 138, 379–388.
- [52] J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, R. J. Berger, G. Hamminga, G. Mul, F. Kapteijn, *Catalysis Today* **2003**, 81, 457–471.
- [53] P. Claus, *Speciality Chemicals Magazine* **2005**, 44–46.
- [54] R. J. Hendershot, S. S. Lasko, M.-F. Fellmann, G. Oskarsdottir, W. N. Delgass, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 254, 107–120.
- [55] A. Corma, J. Hernández, J. Serra (), EP1273919 (A1), **2003**.
- [56] AMTEC GmbH, Chemnitz, <http://www.amtec-chemnitz.de>.

-
- [57] M. Bonifer, M. Lucas, P. Claus (), WO2007104290 (A1), **2007**.
- [58] P.-A. W. Weiss, J. W. Saalfrank, J. Scheidtmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *High-Throughput Analysis* **2003**, 125–153.
- [59] O. Trapp, *Journal of Chromatography A* **2008**, 1184, 160–190.
- [60] W. H. Weinberg, E. W. McFarland, P. Cong, S. Guan (), WO9815969 (A2), **1998**.
- [61] C. Brooks, S. Cypes, R. Grasselli, A. Hagemeyer, Z. Hogan, A. Lesik, G. Streukens, A. Volpe, H. Turner, W. Weinberg, K. Yaccato, *Topics in Catalysis* **2006**, 38, 195–209.
- [62] M. Roos, S. Kielbassa, C. Schirling, T. Haring, J. Bansmann, R. J. Behm, *Review of Scientific Instruments* **2007**, 78, 084104–9.
- [63] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angewandte Chemie* **1998**, 110, 2788–2792.
- [64] M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angewandte Chemie* **1999**, 111, 2961–2965.
- [65] J. Urschey, P.-A. W. Weiss, J. Scheidtmann, R. Richter, W. F. Maier, *Solid State Sciences* **2003**, 5, 909–916.
- [66] S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2794–2799.
- [67] T. Zech, D. Honicke, A. Lohf, K. Golbig, T. Richter, *Microreaction Technology: Industrial Prospects Proceedings of the International Conference on Microreaction Technology 3rd Frankfurt Apr. 18-21* **1999**, 260–266.
- [68] C. Breuer, M. Lucas, F.-W. Schuetze, P. Claus, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, 10, 59–70.
- [69] P. Cong, A. Dehestani, R. Doolen, D. M. Giaquinta, S. Guan, V. Markov, D. Poojary, K. Self, H. Turner, W. H. Weinberg, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1999**, 96, 11077–11080.
- [70] S. Wolfram, *A New Kind of Science*, Wolfram Media, Champaign, IL, **2002**, Seiten 573, 1072–1073.
- [71] O. Trapp, *Neue Techniken zum Hochdurchsatzscreening von Katalysatoren*, **2006**.
- [72] O. Trapp, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 5609–5613.
- [73] C. M. Snively, S. Katzenberger, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, *Optics Letters* **1999**, 24, 1841–1843.
- [74] C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, *Catalysis Today* **2001**, 67, 357–368.
- [75] O. M. Busch, W. Brijoux, S. Thomson, F. Schüth, *Journal of Catalysis* **2004**, 222, 174–179.

-
- [76] P. Kubanek, H.-W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 77, 89–96.
- [77] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 3369–3372.
- [78] J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 222, 79–89.
- [79] Y. Sun, B. Chan, R. Ramnarayanan, W. Leventry, T. Mallouk, S. Bare, R. Willis, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2002**, 4, 569–575.
- [80] S. R. M. Pereira, F. Clerc, D. Farrusseng, J. C. van der Waal, T. Maschmeyer, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, 10, 149–159.
- [81] *Chemoinformatics: A Textbook, Band 1*. (Herausgeber: T. Gasteiger, Johann und Engel), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [82] B. Lavine, J. Workman, *Analytical Chemistry* **2008**, 80, 4519–4531.
- [83] I. Maxwell, P. van den Brink, R. Downing, A. Sijpkens, S. Gomez, T. Maschmeyer, *Topics in Catalysis* **2003**, 24, 125–135.
- [84] *Experimental Design for High Throughput Materials Development* (Herausgeber: J. N. Cawse), John Wiley John & Sons, New York, **2003**.
- [85] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments, Band 6*, Wiley John + Sons, **2005**, Seite 643.
- [86] Statcon – Statistische Consulting und Software, <http://www.statcon.de/>.
- [87] StatSoft®, Statistica – Design of Experiments, <https://www.statsoft.com/products-/doe.html>.
- [88] M. L. Bricker, J. W. A. Sachtler, R. D. Gillespie, C. P. McGonegal, H. Vega, D. S. Bem, J. S. Holmgren, *Applied Surface Science* **2004**, 223, 109–117.
- [89] M. M. Barsan, F. C. Thyron, *Catalysis Today* **2003**, 81, 159–170.
- [90] J. Sjöblom, K. Papadakis, D. Creaser, C. I. Odenbrand, *Catalysis Today* **2005**, 100, 243–248.
- [91] L. Veum, S. R. M. Pereira, J. C. van der Waal, U. Hanefeld, *European Journal of Organic Chemistry* **2006**, 2006, 1664–1671.
- [92] A. A. G. Lima, M. Nele, E. L. Moreno, H. M. C. Andrade, *Applied Catalysis A: General* **1998**, 171, 31–43.
- [93] A. Corma, M. J. Díaz-Cabanas, M. Moliner, C. Martínez, *Journal of Catalysis* **2006**, 241, 312–318.
- [94] F. Castillo, J. Sweeney, P. Margl, W. Zirk, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, 24, 38–44.

-
- [95] P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, P. Claus, Projekt- und Statusberichte, Technischer Bericht, Technische Chemie II, Ernst-Berl-Institut, Technische Universität Darmstadt, **2006–2008**.
- [96] J. Scheidtmann, D. Klär, J. Saalfrank, T. Schmidt, W. Maier, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, 24, 203–210.
- [97] I. Gerdes, F. Klawonn, R. Kruse, *Evolutionäre Algorithmen, Band 1*, Vieweg & Sohn Verlag, **2004**.
- [98] H. Sanvicente-Sánchez, J. Frausto-Solís, *MICAI 2002: Advances in Artificial Intelligence* **2002**, 2313, 145–158.
- [99] B. Sankararao, S. K. Gupta, *Computers & Chemical Engineering* **2007**, 31, 1496–1515.
- [100] D. Siri, A. Gaudel-Siri, J.-M. Pons, D. Liotard, M. Rajzmann, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2002**, 588, 71–78.
- [101] A. Eftaxias, J. Font, A. Fortuny, J. Giralt, A. Fabregat, F. Stüber, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 33, 175–190.
- [102] A. S. McLeod, L. F. Gladden, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2000**, 130B, 1169–1174.
- [103] A. S. McLeod, L. F. Gladden, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **2000**, 40, 981–987.
- [104] S. Pereira, F. Clerc, D. Farrusseng, J. van der Waal, T. Maschmeyer, C. Mirodatos, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, 24, 45–57.
- [105] L. Végvári, A. Tompos, S. Gobölös, J. Margitfalvi, *Catalysis Today* **2003**, 81, 517–527.
- [106] A. Tompos, J. L. Margitfalvi, E. Tfirst, L. Végvári, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 254, 161–168.
- [107] A. Tompos, J. L. Margitfalvi, E. Tfirst, L. Végvári, M. A. Jaloull, H. A. Khalfalla, M. M. Elgarni, *Applied Catalysis A: General* **2005**, 285, 65–78.
- [108] L. A. Baumes, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2006**, 8, 304–314.
- [109] M. Holena, M. Baerns, *Catalysis Today* **2003**, 81, 485–494.
- [110] M. Holena, *High-Throughput Screening in Chemical Catalysis, Band 1* (Herausgeber: A. Hagemeyer, P. Strasser, A. F. Volpe), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kapitel Present Trends in the Application of Genetic Algorithms to Heterogeneous Catalysis, Seiten 153–173.
- [111] D. Nauck, C. Borgelt, F. Klawonn, R. Kruse, *Neuro-fuzzy-Systeme: Von den Grundlagen künstlicher neuronaler Netze zur Kopplung mit Fuzzy-Systemen*, Friedr. Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, **2003**.

-
- [112] G. D. Rey, K. F. Wender, *Neuronale Netze, Eine Einführung in die Grundlagen, Anwendungen und Datenauswertung*, Verlag Hans Huber, Bern, **2008**.
- [113] J. W. Clark, T. Lindenau, M. L. Ristig, *Scientific Applications of Neural Nets*, Springer, Berlin, **1998**.
- [114] Z.-Y. Hou, Q. Daia, X.-Q. Wua, G.-T. Chena, *Applied Catalysis A: General* **1997**, *161*, 183–190.
- [115] K. Omata, M. Yamada, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 6622–6625.
- [116] G. Zahedi, A. Jahanmiri, M. R. Rahimpour, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2005**, *3*, No pp. given.
- [117] F. Inal, G. Tayfur, T. R. Melton, S. M. Senkan, *Fuel* **2003**, *82*, 1477–1490.
- [118] J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *254*, 133–145.
- [119] J. M. Serra, A. Corma, A. Chica, E. Argente, V. Botti, *Catalysis Today* **2003**, *81*, 393–403.
- [120] E. J. Molga, *Chemical Engineering and Processing* **2003**, *42*, 675–695.
- [121] A. Corma, J. Serra, P. Serna, M. Moliner, *Journal of Catalysis* **2005**, *232*, 335–341.
- [122] J. Procelewska, J. L. Galilea, F. Clerc, D. Farrusseng, F. Schueth, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, *10*, 37–50.
- [123] L. Baumes, J. Serra, P. Serna, A. Corma, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2006**, *8*, 583–596.
- [124] P. Serna, L. A. Baumes, M. Moliner, A. Corma, *Journal of Catalysis* **2008**, *258*, 25–34.
- [125] C. Klanner, D. Farrusseng, L. Baumes, C. Mirodatos, F. Schüth, *QSAR & Combinatorial Science* **2003**, *22*, 729–736.
- [126] C. Klanner, D. Farrusseng, L. Baumes, M. Lengliz, C. Mirodatos, F. Schueth, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 5347–5349.
- [127] D. Farrusseng, C. Klanner, L. Baumes, M. Lengliz, C. Mirodatos, F. Schueth, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, *24*, 78–93.
- [128] F. Schüth, L. Baumes, F. Clerc, D. Demuth, D. Farrusseng, J. Llamas-Galilea, C. Klanner, J. Klein, A. Martinez-Joaristi, J. Procelewska, M. Saupe, S. Schunk, M. Schwickardi, W. Strehlau, T. Zech, *Catalysis Today* **2006**, *117*, 284–290.
- [129] A. Frantzen, D. Sanders, J. Scheidtmann, U. Simon, W. F. Maier, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, *24*, 22–28.

-
- [130] D. Farrusseng, L. Baumes, C. Mirodatos, *High-Throughput Analysis: A Tool for Combinatorial Materials Science* (Herausgeber: R. A. Potyrailo, E. J. Amis), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2003**, Kapitel Methodology and Developement of Advanced Tools, Seiten 551–579.
- [131] M. Mentges, S. Sieg, C. Schröter, A. Frantzen, W. Maier, *QSAR & Combinatorial Science* **2008**, 27, 187–197.
- [132] T. Zech, A. Sundermann, R. Fodisch, M. Saupe, *Review of Scientific Instruments* **2005**, 76, 062203–12.
- [133] A. Böcker, G. Schneider, A. Teckentrup, *QSAR & Combinatorial Science* **2004**, 23, 207–213.
- [134] G. Rothenberg, *Catalysis Today* **2008**, 137, 2–10.
- [135] M. Saupe, R. Födisch, A. Sundermann, S. Schunk, K.-E. Finger, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, 24, 66–77.
- [136] J. B. Van der Linden, E.-J. Ras, S. M. Hooijschuur, G. M. Klaus, N. T. Luchters, P. Dani, G. Verspui, A. A. Smith, E. W. P. Damen, B. McKay, M. Hoogenraad, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, 24, 94–98.
- [137] S. A. Schunk, A. Sundermann, H. Hibst, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, 10, 51–57.
- [138] C. R. Darwin, *On the Origin of Species by Means of Natural Selection, or the Preservation of Favoured Races in the Struggle for Life*, John Murray, London, **1859**.
- [139] L. J. Fogel, A. J. Owens, M. J. Walsh, *Artificial Intelligence through Simulated Evolution*, Wiley, New York, **1966**.
- [140] D. Fogel, *Blondie24: Playing at the Edge of AI*, Morgan Kaufmann Publishers, Inc., San Francisco, **2002**.
- [141] I. Rechenberg, *Evolutionsstrategie – Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution*, Frommann-Holzboog Verlag, Stuttgart-Bad Cannstatt, **1973**.
- [142] I. Rechenberg, *Evolutionsstrategie '94*, Frommann-Holzboog Verlag, Stuttgart-Bad Cannstatt, **1994**.
- [143] J. H. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. University of Michigan Press. Reprinted in 1992 by Bradford Books/MIT Press. University of Michigan Press. Reprinted in 1992 by Bradford Books/MIT Press., **1975**.
- [144] K. A. DeJong, Dissertation, University of Michigan, **1975**.
- [145] J. R. Koza, *Genetic Programming: On the Programming of Computers by Means of Natural Selection*, MIT Press, Cambridge, **1992**.

-
- [146] D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning, Band 1*, Addison-Wesley Professional, **1989**.
- [147] G. Kirsten, W. F. Maier, *Applied Surface Science* **2004**, 223, 87–101.
- [148] RANDOM.ORG –True Random Number Service, <http://www.random.org>, **accessed November 2005**.
- [149] Fourmilab, Switzerland, <http://www.fourmilab.ch/>.
- [150] Lavarand ... truly random since 2000, <http://www.lavarnd.org/>.
- [151] E. Schöneburg, *Genetische Algorithmen und Evolutionsstrategien*, Addison-Wesley, Reading, **1994**.
- [152] D. B. Hibbert, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1993**, 19, 277–293.
- [153] R. Leardi, *Journal of Chemometrics* **2001**, 15, 559–569.
- [154] R. B. Kasat, S. K. Gupta, *Computers & Chemical Engineering* **2003**, 27, 1785–1800.
- [155] S. Mohanty, *Computers & Chemical Engineering* **2006**, 30, 1019–1025.
- [156] A. Sundaram, V. Venkatasubramanian, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1998**, 38, 1177–1191.
- [157] R. Giro, M. Cyrillo, D. S. Galvão, *Chemical Physics Letters* **2002**, 366, 170–175.
- [158] R. Giro, M. Cyrillo, D. S. Galvão, *Materials Research* **2003**, 6, 523–528.
- [159] D. Liu, H. Jiang, K. Chen, R. Ji, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **1998**, 38, 233–242.
- [160] V. J. Gillet, W. Khatib, P. Willett, P. J. Fleming, D. V. S. Green, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **2002**, 42, 375–385.
- [161] D. Wolf, O. Buyevskaya, M. Baerns, U. Rodemerck, P. Claus (), EP1124636 (A2), **2000**.
- [162] D. Wolf, G. Olga, B. Manfred (), EP1174186 (A2), **2002**.
- [163] U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyevskaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns (), EP1124636 (A2), **2001**.
- [164] O. V. Buyevskaya, D. Wolf, M. Baerns, *Catalysis Today* **2000**, 62, 91–99.
- [165] O. V. Buyevskaya, A. Bruckner, E. V. Kondratenko, D. Wolf, M. Baerns, *Catalysis Today* **2001**, 67, 369–378.
- [166] J. N. Cawse, M. Baerns, M. Holena, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* **2004**, 44, 143–146.
- [167] M. Baerns, O. V. Buyevskaya, A. Brueckner, R. Jentzsch, E. Kondratenko, M. Langpape, D. Wolf, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 140, 55–65.

-
- [168] G. Grubert, E. Kondratenko, S. Kolf, M. Baerns, P. van Geem, R. Parton, *Catalysis Today* **2003**, *81*, 337–345.
- [169] U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyevskaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns, *Chemical Engineering Journal* **2001**, *82*, 3–11.
- [170] S. Moehmel, N. Steinfeldt, S. Engelschalt, M. Holena, S. Kolf, M. Baerns, U. Dingerdisen, D. Wolf, R. Weber, M. Bewersdorf, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *334*, 73–83.
- [171] A. Corma, J. M. Serra, A. Chica, *NATO Science Series II: Mathematics Physics and Chemistry* **2002**, *69*, 153–172.
- [172] A. Corma, J. M. Serra, A. Chica, *Catalysis Today* **2003**, *81*, 495–506.
- [173] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2028–2031.
- [174] L. A. Baumes, P. Collet, *Computational Materials Science* **2009**, *45*, 27–40.
- [175] P. Ghosh, A. Sundaram, V. Venkatasubramanian, J. M. Caruthers, *Computers & Chemical Engineering* **2000**, *24*, 685–691.
- [176] K. Huang, X.-L. Zhan, F.-Q. Chen, D.-W. Lü, *Chemical Engineering Science* **2003**, *58*, 81–87.
- [177] A. Ohrenberg, C. von Törne, A. Schuppert, B. Knab, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, *24*, 29–37.
- [178] L. Glielmo, M. Milano, S. Santini, *IEEE-ASME Transactions on Mechatronics* **2000**, *5*, 132–141.
- [179] A. Corma, J. M. Serra, E. Argente, V. Botti, S. Valero, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 939–945.
- [180] J. Serra, A. Corma, S. Valero, E. Argente, V. Botti, *QSAR & Combinatorial Science* **2007**, *26*, 11–26.
- [181] L. Baumes, D. Farrusseng, M. Lengliz, C. Mirodatos, *QSAR & Combinatorial Science* **2004**, *23*, 767–778.
- [182] A. Corma, J. Serra, P. Serna, S. Valero, E. Argente, V. Botti, *Journal of Catalysis* **2005**, *229*, 513–524.
- [183] F. Clerc, M. Lengliz, D. Farrusseng, C. Mirodatos, S. R. M. Pereira, R. Rakotomalala, *Review of Scientific Instruments* **2005**, *76*, 062208/1–062208/13.
- [184] F. Clerc, R. Rakotomalala, D. Farrusseng, *Proceedings of the International Symposium on Applied Stochastic Models and Data Analysis* **2005**, 535–542.
- [185] T. R. Cundari, J. Deng, Y. Zhao, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, 5475–5480.

-
- [186] K. Omata, T. Umegaki, Y. Watanabe, N. Nukui, M. Yamada, *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2003**, 46, 189–195.
- [187] T. Umegaki, Y. Watanabe, N. Nukui, K. Omata, M. Yamada, *Energy & Fuels* **2003**, 17, 850–856.
- [188] Y. Watanabe, T. Umegaki, M. Hashimoto, K. Omata, M. Yamada, *Catalysis Today* **2004**, 89, 455–464.
- [189] S. Nandi, P. Mukherjee, S. S. Tambe, R. Kumar, B. D. Kulkarni, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, 41, 2159–2169.
- [190] U. Rodemerck, M. Baerns, M. Holena, D. Wolf, *Applied Surface Science* **2004**, 223, 168–174.
- [191] F. Clerc, D. Farrusseng, C. Mirodatos, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2008**, 93, 167–171.
- [192] A. Tompos, J. L. Margitfalvi, E. Tfirst, L. Végvári, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 303, 72–80.
- [193] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, NY, **1995**.
- [194] *Environmental Catalysis* (Herausgeber: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [195] T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Reviews* **2001**, 43, 345–380.
- [196] Informationszentrum Technische Keramik, <http://www.keramverband.de/>.
- [197] E. V. Rebrov, G. B. F. Seijger, H. P. A. Calis, M. H. J. M. de Croon, C. M. van den Bleek, J. C. Schouten, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 206, 125–143.
- [198] K. Haas-Santo, M. Fichtner, K. Schubert, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 220, 79–92.
- [199] R. Wunsch, M. Fichtner, O. Görke, K. Haas-Santo, K. Schubert, *Chemical Engineering & Technology* **2002**, 25, 700–703.
- [200] M. T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schüth, M. Fichtner, K. Schubert, *Journal of Catalysis* **2000**, 191, 282–293.
- [201] F. Scheffler, P. Claus, S. Schimpf, M. Lucas, M. Scheffler, *Heterogeneously Catalyzed Processes with Porous Cellular Ceramic Monoliths* (Herausgeber: D. M. Scheffler, P. I. P. Colombo), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, Seiten 454–483.
- [202] P. Pfeifer, K. Schubert, M. A. Liauw, G. Emig, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 270, 165–175.

-
- [203] A. Müller, K. Drese, H. Gnaser, M. Hampe, V. Hessel, H. Löwe, S. Schmitt, R. Zapf, *Catalysis Today* **2003**, *81*, 377–391.
- [204] T. Vergunst, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *213*, 179–187.
- [205] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal* **2001**, *82*, 149–156.
- [206] J. Chen, H. Yang, N. Wang, Z. Ring, T. Dabros, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *345*, 1–11.
- [207] C. Brinkmeier, F. Opferkuch, U. Tuttlies, V. Schmeißer, J. Bernnat, G. Eigenberger, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 1333.
- [208] R. Brück, P. Hirth, W. Maus, O. Deutschmann, N. Mladenov, Grundlagen der laminaren und turbulenten Katalyse; Turbulent schlägt Laminar, Technischer Bericht, Emitec GmbH, **2006**.
- [209] Key World Energy Statistics 2008, 9 rue de la Fédération, 75739 Paris Cedex 15, France., **2008**.
- [210] J. Weidhofer, N. Winker, Dieselmotor-Emissionen unter besonderer Berücksichtigung von Ultrafeinstaub, Technischer Bericht, Allgemeine Unfallversicherungsanstalt, Wien, **2000**.
- [211] H. Klingenberg, K.-H. Lies, H. Winneke, *Dieselaabgas – Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren*, VDI-Fortschrittberichte, VDI Verlag, Düsseldorf, **1992**, Seiten 1–21.
- [212] A. Munack, Y. Ruschel, S. Schwarz, J. Bünger, J. Krah, Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel, Technischer Bericht, IVECO Motorenforschung AG, **2006**.
- [213] U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/>.
- [214] M. V. Twigg, *Catalysis Today* **2006**, *117*, 407–418.
- [215] Europäisches Parlament, <http://www.europarl.europa.eu>.
- [216] Liste aller Änderungen und Neuaufnahmen in der MAK- und BAT-Werte-Liste 2007, Senatskommission der Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG, **2007**, http://www.dfg.de/aktuelles_presse/reden_stellungnahmen/download/mak2007.pdf.
- [217] Verkehr – Schadstoffemissionen Pkw, <http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/rechtrahm-/schadstoffemiss/pkw/emipkw.htm>.
- [218] M. Lucas, Autoabgaskatalysatoren: Kombinatorik und Desaktivierung, Südwestdeutscher KATALYSE-LEHRVERBUND im Rahmen des Katalyse-Kompetenznetzwerkes ConNeCat, April **2008**.

-
- [219] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, *Journal of Catalysis* **2003**, 216, 433–442.
- [220] F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 11883–11890.
- [221] G. Zhu, J. Han, D. Y. Zemlyanov, F. H. Ribeiro, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 2331–2337.
- [222] M. Chen, L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis* **1979**, 56, 198–218.
- [223] A. Morlang, U. Neuhausen, K. Klementiev, F.-W. Schütze, G. Miehe, H. Fuess, E. Lox, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 60, 191–199.
- [224] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221, 443–457.
- [225] L. Olsson, B. Andersson, *Topics in Catalysis* **2004**, 28, 89–98.
- [226] K. Taylor, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. **1976**, 15, 760–768.
- [227] T. Engel, G. Ertl, *Advances in Catalysis* **1979**, Volume 28, 1–78.
- [228] M. Eiswirth, G. Ertl, *Physical Review Letters* **1988**, 60, 1526.
- [229] S. E. Voltz, C. R. Morgan, D. Liederman, S. M. Jacob, *Product R&D* **1973**, 12, 294–301.
- [230] R. Hayes, L. Mukadi, M. Votsmeier, J. Gieshoff, *Topics in Catalysis* **2004**, 30-31, 411–415.
- [231] M. Takeuchi, S. Matsumoto, *Topics in Catalysis* **2004**, 28, 151.
- [232] H. C. Yao, Y. F. Y. Yao, *Journal of Catalysis* **1984**, 86, 254.
- [233] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Today* **1999**, 50, 285.
- [234] S. Matsumoto, *Catalysis Today* **2004**, 90, 183.
- [235] R. J. Farrauto, R. M. Heck, *Catalysis Today* **1999**, 51, 351–360.
- [236] Z. Hu, C. Z. Wan, Y. K. Lui, J. Dettling, J. J. Steger, *Catalysis Today* **1996**, 30, 83–89.
- [237] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Kurzinfo Verkehr, <http://www.bmu.de/verkehr/kurzinfo/doc/3995.php>, Juni **2008**.
- [238] R. Fricke, M. Richter, *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, 54, 520.
- [239] S. Hausberger, Emissionsproblematik von Straßenfahrzeugen, Skriptum, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technical University of Graz, Mai **2003**.
- [240] W. Weisweiler, *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, 72, 441.
- [241] J. C. Clerc, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, 10, 99–115.
- [242] H. Stein, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, 10, 69–82.

-
- [243] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, *Catalysis Today* **1996**, 27, 63.
- [244] A. Hertzberg, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2001**.
- [245] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catalysis Today* **2003**, 77, 419.
- [246] L. Lietti, G. Busca, G. Ramis, F. Berti, *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, 18, 1.
- [247] M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2001**, 40, 52.
- [248] Let the Good Times Roll – Diesel drives with BLUETEC have embarked on a clean career, <http://www.daimler.com/>, Daimler Passenger Car Exhaust Treatment, Februar **2007**.
- [249] S. Irandoust, B. Andersson, *Catalysis Reviews* **1988**, 30, 341–392.
- [250] N. B. Ferguson, B. A. Finlayson, *AIChE Journal* **1974**, 20, 539–550.
- [251] L. C. Young, B. A. Finlayson, *AIChE Journal* **1976**, 22, 343–353.
- [252] R. H. Heck, J. Wei, J. R. Katzer, *AIChE Journal* **1976**, 22, 477–484.
- [253] G. N. Pontikakis, G. S. Konstantas, A. M. Stamatelos, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **2004**, 126, 906–923.
- [254] V. Tomasic, *Catalysis Today* **2007**, 119, 106–113.
- [255] S. T. Kolaczowski, *Catalysis Today* **1999**, 47, 209–218.
- [256] S. Roy, T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehner, T. Turek, *AIChE Journal* **2004**, 50, 2918–2938.
- [257] J. Heiszwolf, B. L. Engelvaart, M. T. van den Eijnden, Menno G. and Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Chemical Engineering Science* **2001**, 56, 805–812.
- [258] R. M. de Deugd, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today* **2003**, 79-80, 495–501.
- [259] T. Boger, S. Roy, A. K. Heibel, O. Borchers, *Catalysis Today* **2003**, 79-80, 441–451.
- [260] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today* **2006**, 111, 111–118.
- [261] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today* **2005**, 105, 421–428.
- [262] I. Hoek, T. Nijhuis, A. Stankiewicz, J. Moulijn, *Chemical Engineering Science* **2004**, 59, 4975–4981.
- [263] K. M. de Lathouder, T. M. Flo, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catalysis Today* **2005**, 105, 443–447.
- [264] J. Ellenberger, R. Krishna, *Chemical Engineering Science* **1999**, 54, 1339–1345.
- [265] J. T. Jankowiak, M. A. Barteau, *Journal of Catalysis* **2005**, 236, 379–386.

-
- [266] J. C. Dellamorte, R. Vijay, C. M. Snively, M. A. Barteau, J. Lauterbach, *Review of Scientific Instruments* **2007**, 78, 072211–7.
- [267] X. D. Xu, H. Vonk, C. A., J. A. Moulijn, *Preparation of Catalysts, Band VI* (Herausgeber: G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. Jacobs, P. Grange), Elsevier, Amsterdam, **1995**, Kapitel Alumina washcoating and metal deposition of ceramic monoliths, Seiten 1069–1078.
- [268] X. Xu, J. A. Moulijn, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1998**, 118, 845–854.
- [269] A. F. Pérez-Cadenas, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 319, 267–271.
- [270] M. Lucas, P. Claus, Projektberichte an OMG/dmc²/Umicore AG & Co. KG, Technischer Bericht, Technische Chemie II, Ernst-Berl-Institut, Technische Universität Darmstadt, **2001–2003**.
- [271] P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, A. Döring, P. Claus, *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, 81, 289–296.
- [272] T. Vergunst, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Carbon* **2002**, 40, 1891–1902.
- [273] C. Breuer, Statusberichte, März 05 bis Mai 08, Technischer Bericht, TUD, TCII, AK Claus, **2008**.
- [274] F. Raif, M. Lucas, P. Claus, Projekt- und Statusberichte, Technischer Bericht, Technische Chemie II, Ernst-Berl-Institut, Technische Universität Darmstadt, **2003–2004**.
- [275] H. Beinhoff, *Mathematik für Ingenieur- und Fachschulen*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, **1985**.
- [276] E. Klarreich, *Science News* **2004**, 166, 362.
- [277] M. Bonifer, Diplomarbeit, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, **2001**.
- [278] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Herausgeber: D. R. Lide), CRC Press, 84. Auflage, **2006**.
- [279] R. Kabaruri, R. Narudeiini (), JP1310741, **1989**.
- [280] O. C. Gobin, A. Martinez Joaristi, F. Schueth, *Journal of Catalysis* **2007**, 252, 205–214.
- [281] W. Mueller, J. Leyrer, R. Domesle, K. Ostgathe, E. Lox, T. Kreuzer (), EP0915733 (A1), **1999**.
- [282] W. Strehlau, E. Lox, T. Kreuzer, J. Hoehne (), EP0879633 (A2), **2000**.
- [283] Positionspapier Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung, DECHEMA-Arbeitskreis Hochdurchsatzforschung für Materialien, Katalysatoren und Formulierungen, **1999**.

-
- [284] R. Hoogenboom, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, 24, 15–32.
- [285] A. Mittasch, W. Frankenburg, *Early Studies of Multicomponent Catalysts, Band Volume 2* (Herausgeber: V. K. W.G. Frankenburg, E. Rideal), Academic Press, **1950**, Seiten 81–104.
- [286] J. J. Hanak, *Applied Surface Science* **2004**, 223, 1–8.
- [287] A. Holzwarth, P. Denton, H. Zanthoff, C. Mirodatos, *Catalysis Today* **2001**, 67, 309–318.
- [288] T. Zech, P. Claus, D. Hönicke, *Chimia* **2002**, 56, 611–620.
- [289] F. Schüth, *Chemische Technik, Band 2: Neue Technologien* (Herausgeber: R. Dittmeyer), Wiley-VCH, Weinheim, 5. **2003**.
- [290] R. J. Hendershot, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Chemistry - A European Journal* **2005**, 11, 806–814.
- [291] S. Schimpf, M. Lucas, P. Claus, *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials* (Herausgeber: W. F. Maier, R. Potyrailo), Taylor & Francis, **2006**, Kapitel 9. Catalyst preparation for parallel testing in heterogeneous catalysis. Seiten 149–171.
- [292] D. Farusseng, *Surface Science Reports* **2008**, 63, 487–513.
- [293] TECAN, <http://www.tecan.com>.
- [294] Chemspeed Technologies[®], <http://www.chemspeed.com>.
- [295] X.-D. Sun, K.-A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X.-D. Xiang, P. G. Schultz, *Advanced Materials* **1997**, 9, 1046–1049.
- [296] Schwerpunktheft, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, 207–212.
- [297] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, 280, 1735–1737.
- [298] C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angewandte Chemie* **1999**, 111, 2971–2975.
- [299] T. Wolter, W. F. Maier, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **2004**, 804, 283–293.
- [300] N. E. Olong, K. Stoewe, W. F. Maier, *Catalysis Today* **2008**, 137, 110–118.
- [301] M. Schwickardi, T. Johann, W. Schmidt, F. Schuth, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 3913–3919.
- [302] T. Johann, A. Brenner, M. Schwickardi, O. Busch, F. Marlow, S. Schunk, F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 2966–2968.
- [303] O. Busch, C. Hoffmann, T. Johann, H.-W. Schmidt, W. Strehlau, F. Schuth, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 13527–13532.

-
- [304] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 609–611.
- [305] F. Schüth, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2005**, 157, 161–180.
- [306] Y. Song, J. Li, J. Yu, K. Wang, R. Xu, *Topics in Catalysis* **2005**, 35, 3–8.
- [307] C. Mellot Draznieks, J. Newsam, A. Gorman, C. Freeman, G. Férey, *Angewandte Chemie* **2000**, 112, 2358–2363.
- [308] S. Ozturk, S. Senkan, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 38, 243–248.
- [309] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944–948.
- [310] A. Hagemeyer, R. Borade, P. Desrosiers, S. Guan, D. M. Lowe, D. M. Poojary, H. Turner, H. Weinberg, X. Zhou, R. Armbrust, G. Fengler, U. Notheis, *Applied Catalysis A: General* **2002**, 227, 43–61.
- [311] G. Chen, D. A. Delafuente, S. Sarangapani, T. E. Mallouk, *Catalysis Today* **2001**, 67, 341–355.
- [312] S. Bergh, P. Cong, B. Ehnebuske, S. Guan, A. Hagemeyer, H. Lin, Y. Liu, C. G. Lugmair, H. W. Turner, A. F. Volpe, W. H. Weinberg, L. Woo, J. Zysk, *Topics in Catalysis* **2003**, 23, 65–79.
- [313] A. Guram, A. Hagemeyer, C. Lugmair, H. Turner, A. V. Jr., W. Weinberg, K. Yaccato, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2004**, 346, 215–230.
- [314] H. Su, E. Yeung, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 7422–7423.
- [315] H. Su, Y. Hou, R. S. Houk, G. L. Schrader, E. S. Yeung, *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 4434–4440.
- [316] H. Su, E. S. Yeung, *Applied Spectroscopy* **2002**, 56, 1044–1047.
- [317] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, 394, 350–353.
- [318] S. M. Senkan, S. Ozturk, *Angewandte Chemie* **1999**, 111, 867–871.
- [319] Y. Liu, P. Cong, R. D. Doolen, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Catalysis Today* **2000**, 61, 87–92.
- [320] G. Georgiades, V. A. Self, P. A. Sermon, *Angewandte Chemie* **1987**, 99, 1050–1052.
- [321] F. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. Richardson, D. Luss, R. Willson, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1996**, 35, 4801–4803.
- [322] W. J. Haap, T. B. Walk, G. Jung, *Angewandte Chemie* **1998**, 110, 3506–3509.
- [323] C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, *Angewandte Chemie* **2001**, 113, 3117–3120.

-
- [324] R. J. Hendershot, R. Vijay, B. J. Feist, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Measurement Science and Technology* **2005**, 16, 302.
- [325] *Cellular Ceramics – Structure, Manufacturing, Properties and Application* (Herausgeber: M. Scheffler, P. Colombo), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [326] J. W. Geus, J. C. van Giezen, *Catalysis Today* **1999**, 47, 169–180.
- [327] F. Moreau, G. C. Bond, R. Hughes, J. A. Moulijn, M. Makkee, K. Krishna, B. Aejelts, A. Silberova, *Gold Bulletin* **2007**, 40, 291–294.
- [328] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Band 14* (Herausgeber: E. Schweda, J. Strähle), S. Hirzel Verlag, Stuttgart - Leipzig, **1995**.

A Ergänzende Informationen zu angewandten Hochdurchsatztechnologien

A.1 Übersicht

Seit der Einführung von Hochdurchsatztechnologien (auch zur Katalysatorentwicklung) waren Ziele und Forschungsschwerpunkte in diesem Feld stetigen Paradigmenwechseln unterworfen. Die in Tabelle A.1 zusammengestellten Übersichtsartikel aus den vergangenen zehn Jahren ermöglichen ergänzend zu Kapitel 2 einen gut strukturierten Einblick in die relevanten Themenbereiche. Ergänzt durch Positionspapiere, wie sie etwa von der Deutschen Gesellschaft für Chemische Technologie und Biotechnologie e.V. (DECHEMA)^[20, 283] herausgegeben werden, erlauben sie das Feld aus unterschiedlichen (industriellen und akademischen) Perspektiven zu betrachten und zeigen die wechselnden zentralen Problemstellungen auf, welche den Forschungsaktivitäten zugrundeliegen.

Nachfolgend werden hieraus einige in Kapitel 2 angesprochene Aspekte der Kombinatorischen Katalyse und speziell der angewandten Hochdurchsatztechnologien vertieft behandelt.

Tabelle A.1: Auswahl an Übersichtsartikeln zur Entwicklung von Kombinatorik und Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung – von einzelnen frühen Entwicklungen bis zur rasanten Entwicklung in den vergangenen zehn Jahren.

Jahr	Autoren/Editoren	Institution
1912	<i>Schubert et al.</i> ^[284] (2003, über T. A. Edison, 1878 und G.L. Ciamician, 1912)	Dutch Polymer Institute, Eindhoven
1950	<i>A. Mittasch</i> ^[285]	BASF AG, Ludwigshafen
1970	<i>J. J. Hanak</i> ^[38, 286] (2004, über 28 Folgepublikationen)	RCA Laboratories, Princeton
1999	<i>Jandeleit et al.</i> ^[17]	Symyx Technologies, Santa Clara
2001	<i>Claus et al.</i> ^[5] <i>Hagemeyer et al.</i> ^[41] <i>S. M. Senkan</i> ^[23] <i>Mirodatos et al.</i> ^[287]	ACA, Berlin-Adlershof Symyx Technologies, Santa Clara University of California, Los Angeles IRCELYON, Villeurbanne
2002	<i>Zech et al.</i> ^[288]	Technische Universität Chemnitz, Chemnitz
2003	<i>Schüth et al.</i> ^[289] <i>Maxwell et al.</i> ^[83]	Max-Planck Institut, Mülheim a. d. Ruhr Avantium Technologies, Amsterdam
2004	<i>A. Hagemeyer, P. Strasser,</i> <i>A. F. Volpe</i> ^[19]	Symyx Technologies, Santa Clara
2005	<i>Hendershot et al.</i> ^[290]	University of Delaware, Newark
2006	<i>F. Schüth, D. Demuth</i> ^[25] <i>Schimpf et al.</i> ^[291]	hte AG, Heidelberg Technische Universität Darmstadt, Darmstadt
2007	<i>Maier et al.</i> ^[1]	Universität des Saarlandes, Saarbrücken
2008	<i>D. Farusseng</i> ^[292]	CNRS-IRC, Villeurbanne

A.2 Kombinatorik, Beispielrechnungen

Gemäß Abschnitt 2.1.3.3 steht der Kombinatorischen Katalyse eine Vielzahl abhängiger und unabhängiger Variablen zur Präparation und Testung neuer oder verbesserter Katalysatoren zur Verfügung.

Eine Beispielrechnung, wie anhand Gleichung (A.1) und (A.2) von S. Senkan durchgeführt, gibt die Dimensionen eines möglichen Parameterraums wieder:^[23]

$$N = \binom{n_E}{n_r} = \frac{n_E!}{[n_r!(n_E - n_r)!]} \quad (\text{A.1})$$

mit N Gesamtzahl an Kombinationen
 n_E Zahl der Elemente
 n_r Kombinationsgröße (binär, ternär, ...)

Ausgehend von 50 Elementen, die als stabil und für die heterogene Katalyse als nützlich anzusehen sind, ergeben sich aus Gleichung (A.1) 1225 binäre, 19 600 ternäre, 230 000 quarternäre und 10^{10} dekanäre Kombinationen:

$$N = \binom{n_{E+1}}{n_C} = \binom{n_E}{n_C} + \binom{n_{E+1}}{n_{C-1}} \quad (\text{A.2})$$

mit N Gesamtzahl an Kombinationen
 n_E Zahl der Elemente
 n_C Zahl unterschiedlicher inkrementeller Zusammensetzungen

Aus der Betrachtung unterschiedlicher Zusammensetzungen oder Strukturen ergeben sich nach Gleichung (A.2) exemplarisch für 11 diskrete stöchiometrische Zusammensetzungen eines ternären Systems 66 mögliche Kombinationen.¹ Hierbei wird ausschließlich die Anzahl an Zusammensetzungen variiert. Die Anzahl wächst entsprechend, wenn weitere in Abbildung 2.2 aufgeführte strukturelle oder präparative physikalische Variationen mit einbezogen werden. Betrachtet man 25 diskrete Werte in einem System mit 10 (unabhängigen) Variablen, resultieren bereits 38 567 100 Möglichkeiten.

A.3 HT-Syntheseverfahren

Der vorangehende Abschnitt macht deutlich, dass selbst die Beschränkung auf nur wenige diskrete Variablen zu großen Proben-arrays führt. Ihre Synthese kann nicht manuell erfolgen und

¹ In der Literatur^[23] finden sich Tabellen mit weiteren umfangreichen Berechnungen.

erfordert die Miniaturisierung und Automatisierung konventioneller sowie innovativer Syntheseverfahren.

Im Folgenden sind einige der gängigsten Synthesemethoden zur Präparation von Trägerkatalysatoren, Voll(*bulk*-)katalysatoren und Zeolithen sowie die bei ihrer Einbindung in HTE vorrangig zu lösenden Probleme aufgeführt:^[1, 25]

Imprägnierung (Trägerkatalysatoren): Imprägnierungsmethoden gehören generell zu den am häufigsten angewandten Techniken der Katalysatorpräparation. Der Tränkimprägnierung oder trockenen Imprägnierung (*incipient-wetness-impregnation*, iw.) liegen sehr einfache apparative Schritte zugrunde, die sich ohne größere Probleme in ein HTE integrieren lassen. Als Problemstellung gilt es einzig, einen gleichmäßigen Kontakt der Trägerprobe mit der Imprägnierlösung und somit eine homogene Charge sicherzustellen.

In der Literatur ist eine Vielzahl an Beispielen für den Einsatz solcher Technologien beschrieben.^[1] Diese belegen, dass eine Materialqualität entsprechend einer konventionellen Katalysatorpräparation erreicht oder diese aufgrund der uniform automatisierten Arbeitsschritte in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit mitunter übertroffen wird.^[2, 48, 88] Die Komplexität der eingesetzten HT-Plattformen reicht dabei von einfacher Pipettierrobotik zur Mischung und Dosierung von Flüssigkeiten^[169] (*liquid handling*) bis hin zu vollautomatischen Systemen mit integriertem Feststoff-Handling.^[19] Hersteller von Labortechnik vertreiben ein breites Portfolio kommerzieller Systeme.^[293, 294] Selbst eine aufwendigere, komplexe *slurry*-Imprägnierung konnte erfolgreich – wenn auch mit nur mäßiger Parallelisierung – in HT-R&Ds zur Formkörperbeschichtung eingesetzt werden.^[36] Durch die Vielseitigkeit, den geringen apparativen Anspruch und die damit einhergehende einfache Automatisierung machen Imprägnierungsmethoden auch in der Hochdurchsatzentwicklung den größten Anteil der eingesetzten Methoden aus^[25] und mit kombinatorischer Tintenstrahldruckimprägnierung^[295, 296] sind selbst hochminiaturisierte Katalysatorbibliotheken zugänglich.^[297]

Tintenstrahldruckimprägnierung: Sofern mittels Mikropipettiertechniken eine ausreichende Miniaturisierung und Parallelisierung erreicht werden kann, stehen die aufgeführten Verfahren sowohl *stage I*- als auch *stage II*-Experimenten zur Verfügung. Auch für lösungsbasierte Methoden wurde darüber hinaus an Technologien gearbeitet, die weit höhere Miniaturisierungsgrade erlauben. Ein Beispiel sind kombinatorische Tintenstrahldruckmethoden. Analog dem Strahldüsensystem eines Tintenstrahldruckers werden Flüssigkeitsmengen im Picolitermaßstab kombiniert und auf ein Substrat gedruckt. In hoher Effizienz lassen sich 100-Komponenten-Bibliotheken so in weniger als 30 Minuten präparieren. Sie dienen zum Beispiel zur Materialentwicklung für lumineszente Materialien,^[295] OLEDs (*organic light emitting diodes*), Transistoren, integrale Schaltkreise, Keramiken oder Polymere^[296] und bieten auch Einsatzmöglichkeiten in der Katalyse.^[297]

Fällung (Träger- und Vollkatalysatoren): Zur Co-Fällung wurde ein Hochdurchsatzansatz von Hoffmann et al.^[298] für die Herstellung von Au/Co₃O₄-Katalysatoren aus HAuCl₄- und Co(NO₃)-Lösungen mit einer Bibliothek aus 16 Kombinationen für die CO-Oxidation realisiert. Die hohen Ansprüche an Temperatur- und pH-Kontrolle sowie die hohen Flüssigkeitsvolumina und die mitunter aufwendige Aufbereitung machen eine effiziente Ausnutzung dieser Methode allerdings zu einer sehr komplexen Aufgabe, die die Integration einer Reihe weiterer automatisierter Module benötigt, wie etwa zur Filtration. Sie findet daher, ähnlich wie Auffällungsreaktionen,^[2, 298] nur begrenzt Einsatz in HT-R&Ds.

Sol-Gel-Synthesen (Vollkatalysatoren): Die Vielseitigkeit der Sol-Gel-Technologie macht sie für viele Bereiche der Materialforschung zu einem exquisiten Werkzeug. Es wurden unterschiedlichste Hochdurchsatzexperimente zum Beispiel für optisch funktionale Materialien und Dielektrika unter anderem in der Sensorentwicklung eingesetzt.^[1] Die Anwendungsbreite reicht von der Synthese dünner Schichten über *coatings* bis zu Katalysatorchargen. Ein HTE mit Sol-Gel-Katalysatoren wurde von Scheidtman et al.^[78] beschrieben. Die auszuführenden Arbeitsschritte sind wenig aufwendig und können mittels Pipettierrobotik einfach realisiert werden. Die Synthese kann direkt in den Reaktor-arrays oder auf Waferplatten durchgeführt werden^[9, 299, 300] und ist gut skalierbar.^[50] Die zum Teil zeitaufwendigen Trocknungsprozesse stellen den Flaschenhals dieser Synthesemethode dar.

Aktivkohleroute (Vollkatalysatoren): Die Aktivkohleroute sieht vor, poröse Kohlenstoffträger mit konzentrierten Metallsalzlösungen (meist Nitrate) zu sättigen und kontrolliert zu verbrennen. Hierbei entstehen Mischoxid-Vollkatalysatoren. Aufgrund der räumlichen Limitierung im Porensystem der Aktivkohle weisen diese definierte Partikelgrößen im Bereich von 10 nm auf und es können Oberflächen zwischen 50 und 200 m²/g erreicht werden. Es steht eine Vielzahl an möglichen Ausgangsmaterialien zur Verfügung. Neben der Synthese komplexer Oxide ermöglicht die Route die Synthese von Spinellen und Perowskiten auch in HTE.^[301–303]

Hydrothermalsynthese und Ionenaustausch (Zeolithe): Trotz eines zeit- und materialaufwendigen Verfahrens wurde die Zeolithsynthese schon frühzeitig zu einem attraktiven Ziel der ersten strukturierten HT-Ansätze.^[77, 304] Dies liegt in der selbst im Vergleich zum übrigen Feld der Katalysatorsynthese hohen Empirie und einem in jeder Hinsicht nahezu unbekannten Parameterwirkungsraum begründet. So wurden aus der apparativen Herausforderung (hoher Druck, hohe Temperatur, hohe Viskosität, korrosive Materialien) so genannte Multiautoklaven (*multiclaves*) entwickelt, die eine exakte Kontrolle der anspruchsvollen Synthesebedingungen bei hohen Parallelisierungsgraden erlauben.^[305] Neben der apparativen Herausforderung stellt die Hydrothermalsynthese dabei ebenso ein hervorragendes Anwendungsgebiet für die Entwicklung komplementierender Planungs- und Datenverarbeitungssoftware dar (siehe Abschnitt 2.3). Von Song et al.^[306] konnte aus der Verknüpfung rechnergestützter und kombinatorischer Ansätze

ze die Strategie einer rationalen Synthese eines mikroporösen Materials abgeleitet werden und es wurde die Anwendung von DoE untersucht.^[307]

Ausgehend von synthetisierten Zeolithen ist – vergleichbar mit den Imprägnierungstechniken jedoch mit größeren Flüssigkeitsüberständen – ein Einsatz der Ionenaustauschmethodik einfach als HT-Ansatz zu realisieren, wie von *Ozturk et al.*^[308] gezeigt.

A.4 HT-Analytik, Spektroskopische Verfahren

Am einfachsten parallelisierbar und somit am effektivsten sind Verfahren, die eine abbildende Detektionstechnik im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich ermöglichen. Spektroskopische Methoden im UV/VIS-Bereich sind:

CCD-Detektion (Farbigkeit, Lumineszenz): Auf Farbreaktionen, Phosphoreszenz oder Lumineszenz basierende Analysenmethoden sind ohne großen apparativen Aufwand zu realisieren. Zur Untersuchung der etwa auf Substraten, Wafer- oder Mikrotiterplatten räumlich verteilten Bibliothek wird zur Materialentwicklung neben einer entsprechenden Lichtquelle lediglich ein CCD-Kamerasystem zur Detektion benötigt. Die Leistungsfähigkeit dieser Methode zeigten Arbeiten von *Weinberg et al.*^[309] oder *Sun et al.*^[295] zur Entwicklung neuer Leuchtstoffmaterialien (Phosphore).

Auch im Bereich der Katalyse können auf Absorption oder Emission im UV/Vis-Spektrum beruhende Analysenmethoden eingesetzt werden. Für diese sind die Anregungs-/Detektionstechniken allerdings mit entsprechenden Reaktorkomponenten zumindest der Gas- oder Flüssigkeitsdosierung zu ergänzen und meist spezifische Indikatormoleküle zuzufügen, die die benötigte Farbreaktion, Chemolumineszenz oder Fluoreszenz ausführen (Farbindikationsmethode). *Busch et al.* verwendeten etwa indikatorgetränkte Filterpapiere im Ausgangsstrom eines 49fach Parallelreaktors als NO-Schnellnachweis zur Untersuchung der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) in Verbrennungsabgasen.^[303] Weitere Beispiele der Literatur kombinieren diese Methode mit Multibatchreaktoren,^[310] Gasdiffusionszellen^[311] oder Mikrofluidtechniken.^[312, 313]

LIFI: LIFI-Verfahren (*laser-induced fluorescence imaging*) beruhen auf Laseranregung induzierter Fluoreszenzsignale und erlauben aufgrund der Änderung der Fluoreszenzeigenschaften von Molekülen infolge der Reaktion eine Bewertung der Katalysatoren. Zum Screening von Bibliotheken wird ein Laserstrahl parallel zur Oberfläche einer zweidimensional verteilten Bibliothek ausgerichtet. Wird die Bibliothek unter Reaktionsbedingungen mit einer Eduktgas Mischung angeströmt, kann die Fluoreszenz der gasförmigen Produkte unmittelbar über den Individuen mittels einer CCD-Kamera detektiert werden. Von *Su et al.*^[314] wurden unter anderem lösungsba-

siert auf Edelstahl-titerplatten synthetisierte Mischoxidkatalysatoren zur Selektivoxidation von Naphthalin^[315] oder Zeolithen zur Acylierung von Benzol^[316] eingesetzt.

Alle hier beschriebenen Methoden sind jedoch dementsprechend auf die Untersuchung von Materialien begrenzt, für die entweder eine Lumineszenz angeregt werden kann oder für deren zu katalysierende Prozesse entsprechende Reaktanden eingesetzt oder Indikatorsubstanzen gefunden oder entwickelt werden können. Alternative Detektionsmethoden beruhen ebenfalls auf einer gezielten lasergestützten Anregung der Reaktanden, bieten allerdings ein breiteres Einsatzfeld:

REMPI: Von Senkan^[317] wurde eine HTT entwickelt, welche eine Analyse der Reaktionsprodukte eines hochparallelisierten Reaktorsystems über resonanzverstärkte Multiphotonenionisierung (*resonance enhanced multiphoton ionization*, REMPI) ermöglicht. Das hierzu von Senkan *et al.* konstruierte Mikroreaktorfeld (*micro-array reactor*)^[318] besteht aus 17 rechteckigen, in eine Platte aus nichtporöser Silicakeramik eingearbeiteten Kanälen. Diese werden von einer weiteren Platte verschlossen und so vollständig voneinander isoliert. Als Katalysator werden zylindrische Formkörper (*pellets*, \varnothing 0,3 cm, H 0,1 cm) verwendet, die in entsprechende Vertiefungen im Kanal fixiert werden. Die Einbringung der Katalysatortabletten erzielt in jedem Kanal uniforme Fließgeschwindigkeiten und identische Kontaktzeiten zwischen Reaktionsgas und Katalysator. Das Produktgasgemisch wird am Ausgang eines Mikroreaktorfeldes Laserstrahlung in Frequenzen des UV-Spektrums ausgesetzt, Komponenten durch schrittweise (resonante) Anregung über stabile Zwischenniveaus ionisiert und über ein räumlich adressierbares Feld an Mikroelektroden detektiert.

Die Methodik erlaubt so – im Vergleich zur Verwendung der analogen Reaktorgeometrie mit serieller *scanning*-Massenspektrometrie (vergleiche Abschnitt 2.2.4.2) – eine direkt parallelisierte Untersuchung des Reaktionsverlaufs über das Reaktorfeld.

Obwohl ein breites Molekülspektrum zugänglich ist und selbst Konstitutionsisomere selektiv ionisiert und mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden können, besitzen viele Molekülspezies Photoionisierungsenergien, die mit kommerziellen Lasern nicht zugänglich sind. Die Analyse ist zudem nur bei relativ einfachen Gaszusammensetzungen erfolgversprechend. Ein Anwendungsbeispiel ist die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol.^[318]

Alternative Laserinduzierte Verfahren: Neben REMPI und LIFI existieren weitere laserinduzierte Methoden, die sich parallel detektierbarer Eigenschaften beziehungsweise deren Veränderung durch die Anregung von Molekülen bedienen.

Photoakustische Methoden nutzen eine Veränderung der Dichte beziehungsweise die strahlungslose Umwandlung der absorbierten Energie in molekulare Bewegung. Ein resultierender Druckimpuls im Produktgasstrom etwa eines parallelisierten PFR kann akustisch erfasst wer-

den.^[302] Die photothermale Ablenkung (PTD, *photothermal deflection*) beruht auf einer Änderung des Brechungsindex. Dies wurde von *Liu et al.*^[319] zur Diskriminierung von Ethan und Ethen zur Untersuchung dessen oxidativer Dehydrierung ausgenutzt.

Diese Methoden sind allerdings hochspezialisiert und eignen sich nur für wenige Anwendungen. Wie bei den meisten optischen Methoden hängen auch sie von geeigneten Zielmolekülen und dem Auffinden geeigneter Laserwellenlängen ab. Investitionen in solche solitären HTT sind nur dann sinnvoll, wenn Probleme mittels konventioneller Analysetechniken nicht zufriedenstellend zu lösen sind.

Dementgegen haben im Infrarot(IR)-Bereich arbeitende Analysenmethoden ein vielseitiges Einsatzgebiet und entsprechend hohe Verbreitung. Hierbei muss zwischen integralen und wellenlängenselektiven Verfahren unterschieden werden:

IR-Thermographie: Mit der IR-Thermographie steht eine – ähnlich den auf Lumineszenz beruhenden Detektionsmethoden – nichtinvasive und apparativ einfach zu integrierende HTT für ein schnelles Vorab-Screening zur Verfügung. Anstelle der CCD-Kamera zur Aufnahme von Emissionen und Reflexionen im Bereich des sichtbaren Lichtes wird hier eine IR-Kamera eingesetzt, die Emissionen und Reflexionen im Infrarotbereich detektiert. Auf Basis einer zuvor bereits für Einzelsysteme evaluierten Technik^[320] wurde zunächst von *Willson et al.*^[321] eine Anwendung für das Screening kombinatorischer Katalysatorbibliotheken beschrieben, die eine räumliche Auflösung über FPA (*focal plane array*)-Detektoren ermöglicht. Von *Maier et al.* wurde hieraus mit emissionskorrigiert arbeitender IR-Thermographie (ecIRT, *emission corrected infrared thermography*) ein leistungsfähiges Analysenverfahren entwickelt und für ein breites Reaktionsspektrum evaluiert.

Im Bereich der heterogenen Katalyse findet ecIRT Anwendung für exotherme Prozesse wie beispielsweise zum HTS von Katalysatoren zur CO-Oxidation,^[147, 173] zur CO-Methanierung in wasserstoffreichen Gasgemischen^[12] oder zur Oxidation von Dieselmotoren.^[300] Von Symyx Technologies, Santa Clara werden ecIRT für die Materialentwicklung zur CO-Oxidation oder zur Entfernung von VOC (*volatile organic compounds*) eingesetzt.^[27, 61]

Stellt die IR-Thermographie als Vorab-Screeningmethode ein vielseitiges Hilfsmittel bei der Erforschung sehr großer Bibliotheken und der Entdeckung neuer Katalysatoren dar, liefert sie indes über die Aktivität der Spezies hinaus nur wenige Informationen. Da sie keine Möglichkeiten bietet, die entstehenden Produkte oder die Umsetzung der Eduktspezies zu analysieren, ist sie in der heterogenen Katalyse – wie die Untersuchungsfelder zeigen – auf die Untersuchung einfacher Reaktionssysteme beschränkt.

FTIR-Abbildungstechnologien: Auch Fourier-Transformations(FT)-IR-Spektroskopie wurde auf das *primary screening* von Material- und Festkörperkatalysatorbibliotheken angewandt. Diese erlaubt neben Aussagen über die Aktivität auch die Analyse adsorbierter Oberflächen-

spezies und die Quantifizierung der Reaktanden. Entgegen dem Abrastern einer Bibliothek (FTIR-Kartierung oder *FTIR-mapping*), wie in der Wirkstoffforschung angewandt,^[322] werden im Bereich der heterogenen Katalyse hauptsächlich FPA-Detektoren für statische, ortsauflösende FTIR-Abbildungsverfahren (*FTIR-imaging*) eingesetzt. Grundlegende Arbeiten stammen hierzu von *Lauterbach et al.*,^[73, 74, 323] die so beispielsweise die Totaloxidation von Propen mit einem Gasphasen-Array (GPA) angepasster, parallelisierter PFR untersuchten.^[324] Darüber hinaus wird *FTIR-imaging* auch für ein *secondary screening* im Rahmen eines HT-R&D beschrieben,^[61] um detailliertere Informationen über *hits* zu erhalten, die mittels IR-Thermographie identifiziert wurden.

Die höhere Informationsausbeute des *FTIR-imaging* wird allerdings trotz transients simultaner Messung mit einer eingeschränkten Bibliotheksgröße erkauft. Limitierend ist hier nicht die Messtechnologie, sondern der Aufbau parallelisierter Transmissionszellen/Reaktoren.

B Ergänzende Informationen zum Einsatz von Wabenkörpern

B.1 Übersicht

Zu den in Kapitel 4 beschriebenen, reaktionstechnisch relevanten Eigenschaften wird hier ergänzend auf die allgemeine Synthese von Keramik-Monolithen sowie weiterführend auf ihren Vergleich mit alternativen metallischen Wabenkörpern eingegangen.

Zu den in Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2 angegebenen Charakteristika der Primärträger werden die entsprechenden Zusammenhänge aufgezeigt.

In Bezug auf den Sekundärträger werden abschließend sowohl allgemeine als auch speziell für die verwendeten Wabenkörper (Cordierit 410, 72 cpsi) angewandte Beschichtungsverfahren beschrieben.

B.2 Synthese von Wabenkörpern

B.2.1 Keramikwabenkörper

Regelmäßige Keramikwabenkörper lassen sich über Extrusionsverfahren herstellen. Für Cordierit werden *precursor*-Materialien wie Kaolin, Talk, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxid und Siliziumoxide gemischt und zu einer Paste verarbeitet. Allgemeine Präparationsschritte sind:^[6, 325]

1. Präparation der *precursor*-Mischung
2. Verarbeitung zu einer Extrudierpaste
3. Formung des Wabenkörpers durch Extrusion
4. Trocknung
5. thermische Formierung (Kalzinierung und Sinterung bei 1473-1773 K)

Ihre herausragenden Eigenschaften erhalten Cordierite hierbei durch ein orientiertes Kristallwachstum im Rahmen der thermischen Formierung.^[326] Allgemein können neben Bedingungen wie der chemischen Zusammensetzung, Phasenzusammensetzung, Partikelgrößen, pH-Wert, Wassergehalt oder Kalzinierungsbedingungen eine Vielzahl an Extrusionsparametern, wie beispielsweise Extrusionsdruck oder -geschwindigkeit variiert werden, die alle entscheidenden Einfluss auf Form und Eigenschaften des resultierenden Festkörpers haben. So können etwa in Abhängigkeit der Synthesebedingungen poröse oder gasdichte Cordierit-Materialien erhalten werden:¹ Die Keramik geht aus der Extrusion zunächst als poröses Material hervor. Im Rahmen

¹ Unter Umständen können Additive wie einfache anorganische oder organische Substanzen (Salze, Alkohole, ...) oder Polymere (Paraffine, Zellulose, ...) die mechanische Stabilität und Porosität eines Wabenkörpers gezielt steuern.

des Sinterung erfolgt der Übergang von einem offenen zu einem geschlossenen Porensystem und schließlich zur maximalen Materialdichte unter Eliminierung einer reaktionstechnisch relevanten Porosität.^[325] Poröse Cordierit-Varianten haben gegenüber gasdichten niedrigere Biegefestigkeiten, besitzen aber zugleich eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit, da mechanische Spannungen über die Poren ausgeglichen werden können. Die Wände etwa der in der Abgaskatalyse eingesetzten Cordierit-Wabenkörper besitzen Makroporen im Bereich weniger Mikrometer. Daraus resultieren Porositäten zwischen 20 Vol.-% und 40 Vol.-%.^[193, 194] Über Extrusion können Substrate bis zu einem Gesamtdurchmesser von 30 cm und 20 cm Länge generiert werden. Einem Übersichtartikel von *Tomasic et al.* ist eine Zusammenstellung der den gängigen Syntheseverfahren zugrundeliegenden Patentliteratur zu entnehmen.^[6]

B.2.2 Metallwabenkörper

Metallwabenkörper werden hauptsächlich durch das Biegen dünner Metallfolien (*corrugation*) erstellt. Übliche Folienstärken liegen im Bereich von 0,05 mm.^[194] Den hierfür eingesetzten korrosions- und temperaturbeständigen Edelstahllegierungen ist Aluminium zugesetzt, das bei gezielter Oxidation an der Oberfläche eine Al_2O_3 -Schicht bildet, welche für eine gute Adhäsion der Sekundärträger sorgt. Ein gängiges Wandmaterial ist FecralloyTM mit 73% Fe, 20% Cr und 5% Al.

B.3 Wabencharakteristika

Aus der Zelldichte (Gleichung (4.1), Abschnitt 4.2.2) lassen sich die unter anderem in Tabelle 4.2 angegebenen Charakteristika, wie die offene Frontfläche (Gleichung (B.1)), das geome-

Tabelle B.1: Qualitativer und quantitativer Vergleich der (erzielbaren) Eigenschaften metallischer und keramischer Monolithe.^[6]

(a) Qualitativ.			(b) Quantitativ bei 400 cpsi.			
	Keramik	Metall			Keramik	Metall
Spezifische Oberfläche	+	-	Zelldichte	[cpsi]	400	400
Wärmetransport	-	+	Wanddicke	[mm]	6,5	2,0
Druckverlust	-	+	Geometrische			
Porosität	+	-	Oberfläche	[m ² l ⁻¹]	2,8	3,7
Mechanische Stabilität	-	+	Thermisch wirksame			
Thermische Stabilität	+	-	Masse (200°C)	[Jkg ⁻¹ K ⁻¹]	699	490
Wanddicke	-	+	Offene Frontfläche	[%]	75,0	89,3
Gesamtvolumen	-	+	Druckverlust	[%]	130	100
Resistenz	-	+				
Design-Flexibilität	-	+				

trische Volumen (Gleichung (B.2)) und die geometrische Oberfläche (Gleichung (B.3)) eines Wabenkörpers errechnen:

$$S_k^0 = S_k \cdot \frac{d_k^2}{(d_k + w_k)^2} = S_k \cdot d_k^2 \cdot z \quad (\text{B.1})$$

mit S_k Frontfläche [mm²]
 S_k^0 offene Frontfläche [mm²]

$$V_k = S_k \cdot L_k \quad (\text{B.2})$$

mit V_k geometrisches Volumen [mm³]
 L_k Monolithlänge [mm]

$$S_g = 4 \cdot \frac{d_k}{(d_k + w_k)^2} = 4 \cdot d_k \cdot z \quad (\text{B.3})$$

mit S_g geometrische Oberfläche pro Monolithvolumen [m⁻¹]

B.4 Berechnung der Strömungszustände

Aus den geometrischen Daten des Primärträgers (Abschnitt 4.2.2) wiederum können allgemeine Informationen über Strömungszustand (Gleichung (B.4), (B.5) und (B.7)) und Verweilzeitverhalten (Gleichung (B.6)) über den Monolithkatalysator erhalten werden:^[194]

$$\dot{V}_k = \frac{\dot{V}}{S_k \cdot z} \quad (\text{B.4})$$

mit \dot{V}_k Gasfluss pro Kanal [Nm³h⁻¹]
 \dot{V} Gasfluss [Nm³h⁻¹]

$$v_k = \frac{\dot{V}}{S_k} \cdot (d_k + w_k)^2 d_k^2 \quad (\text{B.5})$$

mit v_k lineare Gasgeschwindigkeit [mh⁻¹]

$$t_k = \frac{L_k}{v_k} \cdot \frac{V_k}{\dot{V}} \cdot \frac{d_k^2}{(d_k + w_k)^2} \quad (\text{B.6})$$

mit t_k Verweilzeit [h]
 v kinematische Viskosität [m^2s^{-1}]

$$Re = \frac{d_k \cdot V_k}{v} \quad (\text{B.7})$$

mit Re Reynoldszahl [-]
 v kinematische Viskosität [m^2s^{-1}]

B.5 Beschichtungsverfahren der Literatur

B.5.1 Allgemeine Vorgehensweise

Das Verfahren zur Beschichtung des Wabenkörpers beruht auf dem Eintauchen eines entfetteten und gereinigten Substrats in eine (wässrige) Suspension des designierten Beschichtungsmaterials. Diese wird über die Mischung eines entsprechenden Pulvers mit Wasser sowie unter Zugabe kolloidaler Binder, möglicher Additive und unter Einstellung des pH-Wertes erstellt. Die Partikelgrößenverteilung des aufzutragenden Materials (meist kleiner $5\ \mu\text{m}$, jedoch abhängig von Anwendung und Kanalgeometrie) kann entweder über die Produktspezifikationen des Pulvers vorgegeben oder die Partikel nachträglich in der Suspension mittels eines Hochschermischers oder einer Kugelmühle weiter dispergiert werden.

Der zugesetzte Binder enthält kolloidale Partikel meist derselben chemischen Zusammensetzung wie die eingesetzten Beschichtungsmaterialien oder einer der in der Suspension enthaltenen Komponenten. Sie dienen zur Erhöhung der Kontaktfläche, zwischen den etwa um den Faktor 100 größeren Partikeln des Beschichtungsmaterials und dem Wandsubstrat. Für einen designierten Al_2O_3 -washcoat werden beispielsweise kolloidale Suspensionen von pseudo-Boehmit eingesetzt.

Zur Beschichtung eines Monolithen mit 400 cpsi werden üblicherweise Feststoffanteile zwischen 40 Gew.-% und 50 Gew.-% und ein Gehalt an Binder von 10 Gew.-% des Feststoffanteils eingesetzt.

Als Additive bieten unter anderem Detergentien die Möglichkeit, die Oberflächenspannung des Lösemittels herabzusetzen, um eine uniforme Benetzung des Substrats sicherzustellen.

Im angenommenen Falle eines designierten Al_2O_3 -*washcoats* dient weiterhin die Einstellung des pH-Wertes dazu, die Viskosität der Suspension zu verringern. In einem pH-Bereich von 3-4 liegen die Al_2O_3 -Partikel geringfügig geladen vor, was zu einer gegenseitigen Abstoßung, folglich zu einer verringerten Viskosität, einer verbesserten Dispergierbarkeit und einem vereinfachten Beschichtungsprozess führt. Aus analogen Gründen ist es heuristisch sinnvoll, die hochviskose Suspension eines Binders erst nach dem Einsatz von Schermischer oder Mühle zuzugeben.

Nach Entfernen des Substrats aus der Lösung wird die überstehende Suspension mit Druckluft aus den Kanälen geblasen (Verwendung einer dünnen Schlitzdüse, *air-knife*). Langsame Trocknung des Wabenkörpers bei Raumtemperatur unter axialer Rotation zur uniformen Verteilung und abschließendes Kalzinieren (mit geringer Heizrate, um Risse und ein Abschälen, *flaking*, der Beschichtung zu vermeiden) führen zu einem stabilen *coating*.

Im Rahmen des Trocknungsprozesses kommen mit Entfernung des Lösemittels aus der aufgetragenen Suspension zunächst die größeren Partikel des Beschichtungsmaterials in Kontakt. Mit fortschreitender Verdampfung werden nachfolgend die kleineren Partikel des Binders durch Kapillareffekte an die Kontaktstellen der größeren Partikel sowie an deren Kontaktstellen mit der Substratwand transportiert und lagern sich dort an. Das Beschichtungsmaterial wird dabei hauptsächlich an den Monolithwänden aufgetragen und dringt nur teilweise in gegebenenfalls vorhandenen Makropore ein.

Bei Wiederholung des Verfahrens kann nach Trocknung ein Zuwachs von 70%, nach Trocknung und Kalzinierung ein Zuwachs von bis zu 100% der ursprünglichen Schichtdicke erzielt werden.

B.5.2 Anwendungsbeispiel

Vergunst *et al.*^[204] beschreiben die Beschichtung eines zylindrischen Cordierit-Substrats (Länge: 5 cm, Durchmesser: 1 cm) mit quadratischer Kanalstruktur und einer Zelldichte von 400 cpsi (Wanddicke: 0,18 mm, Makroporosität). Ein erster Beschichtungsschritt sieht hier die Füllung der Makroporen mit preiswertem, inerten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit niedriger spezifischer Oberfläche vor, bevor eine weitere Lage eines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -*washcoats* nach einer Vorschrift von Nijhuis *et al.*^[195] zur späteren Bildung des Katalysators aufgebracht wird:

1. Ein $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (Partikelgröße: 0,35 bis 0,39 μm , BET-Oberfläche: $9\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) wurde in Suspension gebracht und pH-Werte zwischen 3 und 8 sowie Al_2O_3 -Konzentrationen zwischen 20 und 70 Gew.-% variiert. Nach einer Beschichtungsdauer von 1 min, Trocknung bei Raumtemperatur über 24 h und Kalzinierung über 4 h bei 1273 K (Heizrate: 2 K/min) resultierte die *washcoat*-Grundierung.

2. Eine Suspension eines γ -Al₂O₃-Pulvers (Partikelgröße: 40 μ m, Gehalt: 300 g/400 ml) wurde bei pH 3,5 mit einer kolloidalen Lösung (170 g, 20 Gew.-% Al₂O₃) als Binder versetzt und über 24 h mit einer Kugelmühle dispergiert. Eintauchen, Trocknen und Kalzinieren (673 K, 4 h, 2 K/min) ergaben einen *washcoat* mit 11 Gew.-% γ -Al₂O₃).

Vergunst *et al.* beschreiben dabei einerseits, wie die Kontrolle von pH, Konzentration, ein vorangehendes Anfeuchten des Substrats oder mehrfache Beschichtungsgänge die Morphologie der Grundierung und des gesamten Sekundärträgers beeinflussen sowie die Einstellung eines uniform verteilten *washcoats* in einem zweiten Schritt. Andererseits geben sie ein Beispiel über die vielfältigen Parameter, die die Katalysatorpräparation in Monolithkanälen bietet. Die zweilagige Struktur bedingt, dass die Makroporen der Monolithwand blockiert und kurze, einheitliche Diffusionswege für mögliche Reaktanden nur in die obere Lage des γ -Al₂O₃ und zu den hauptsächlich dort im Rahmen einer Imprägnierung erstellten aktiven Zentren erzielt werden.

Wie hier zur besseren Ausnutzung der aktiven Phase und zur Erhöhung der Aktivität erlauben derartige präparative Variationen, Charakteristika wie Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität des Katalysators gezielt zu verbessern.

B.6 Beschichtungsverfahren eines Cordierit 410-Monolithen, 72 cpsi

B.6.1 Aufbringung oxidischer Sekundärträger

Literaturbekannte Verfahren wie etwa von Nijhuis *et al.*,^[195] sind bei Variation von Monolithgeometrie, Wandmaterial (veränderte Zelldichte, Porosität, etc.) und Beschichtungsmaterial mussten im Rahmen der vorliegenden Arbeit angepasst werden. Partikelgröße, Viskosität und Zusammensetzung (Massenanteile: *coating*, Binder und *surfactant*) der Suspension waren zu optimieren.

Vorversuche führten zu der im Folgenden beschriebenen Beschichtungsvorschrift eines Cordierit-Wabenkörpers (Cordierit 410, 72 cpsi) mit einem TiO₂/SiO₂-Sekundärträger:

Vor der Beschichtung wurde der Monolith mit Salpetersäure (2N) und Aceton gewaschen und dann 12 h bei 120°C getrocknet. Zur Herstellung der Suspension wurde ein Gemisch von Methanol/Wasser 2:3 (Masse) mit 10 Gew.-% TiO₂ (Degussa P25) versetzt. Ein Binder (Ludox AS-30, kolloidales SiO₂, 30% in Wasser, 25 Gew.-% SiO₂ in Bezug auf die Menge an Titanoxid) wurde zugesetzt. Die Partikelgröße in der Suspension wurde durch Verwendung eines Dispergiergeräts (Ultra Turrax-25, 17500 rpm, 15 min) auf einen Wert von ca. 10 μ m eingestellt.² Der Monolith wurde eine Minute mit der Suspension durchspült, dann mit Druckluft ausgeblasen (10 l/min)

² Nach Spezifikationen des Gerätes - über die tatsächlich erreichte Partikelgrößenverteilung liegen keine Informationen vor.

und in der Mikrowelle (650 W, 5 min) getrocknet. Nach Abkühlung an Luft konnte ein erneuter Beschichtungsgang unternommen werden.

Eine fünffache Wiederholung der Vorschrift mit anschließender Trocknung an Luft bei 130°C für 12 h ergab für einen Kanal der Länge 75 mm eine stabile, gleichmäßige Beschichtung mit 15 mg *washcoat*.

Eine Beschichtung eines porösen Monolithen mit reinem Titandioxid wurde unter Verwendung eines kolloidalen TiO₂-Binders von *Bond et al.*^[327] realisiert.

B.6.2 Standardvorschrift für Zeolithe

Vorversuche führten zu der im Folgenden beschriebenen Standardprozedur zur Beschichtung eines Cordierit-Wabenkörpers (Cordierit 410, 72 cpsi) mit einem kommerziell erhältlichen Eisenzeolithen:^[95, 271]

Vor der Beschichtung wurde der Monolith mit Salpetersäure (2N) und Aceton gewaschen und 12 h bei 120°C getrocknet. Zur Herstellung der Suspension wurde ein Gemisch von Methanol/Wasser 1:1 (Volumen) mit 35 Gew.-% Eisenzeolith versetzt. Surfactant (Teepol Alkylsulfonate, 4 Gew.-%) und Binder (Ludox AS-30, kolloidales SiO₂, 30% in Wasser, 2 Gew.-% SiO₂ in Bezug auf die Zeolithmenge) wurde zugesetzt. Die Partikelgröße in der Suspension wurde durch Verwendung eines Dispergiergeräts (Ultra Turrax-25, 17500 rpm, 15 min) auf einen Wert von ca. 10 µm eingestellt. Der Monolith wurde eine Minute in die Suspension eingetaucht, dann mit Druckluft durchspült (10 l/min) und unter Rotation um seine horizontale Achse ca. 30 min an Luft getrocknet. Nach Trocknung bei 120°C (12 h) konnte je nach gewünschter Schichtdicke des *washcoats* ein erneuter Beschichtungsgang unternommen oder der Monolith bei 550°C an Luft calciniert werden (12 h, Heizrate circa 2 K/min).



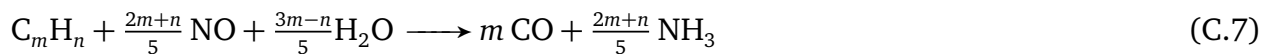
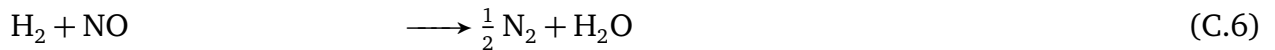
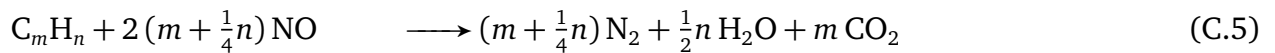
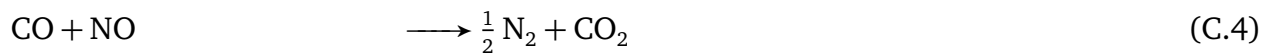
C Reaktionsnetz: Abgaskatalyse

Ergänzend zu Abschnitt 4.4.4 ist nachfolgend exemplarisch ein Reaktionsschema der katalytischen Abgasnachbehandlung im Abgasstrom eines Otto-Motors (um $\lambda = 1$) angegeben. Adaptiert von *Knoezinger et al.*^[194] und *Olsson et al.*^[225] umfasst es die meistdiskutierten Haupt- und Nebenreaktionen (an Pd/Rh/Al₂O₃- oder Pt/Rh/Al₂O₃-Katalysatoren) der relevanten Komponenten.

Unter stöchiometrischen und mageren Bedingungen ($\lambda \leq 1$) treten insbesondere Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff in den Vordergrund:



Bei fetten und stöchiometrischen Abgaszusammensetzungen ($\lambda \geq 1$) spielt die Umsetzung mit Stickoxiden eine entscheidende Rolle:



Außerdem kann eine Umsetzung gemäß der WGS- (*water gas shift*) und der Dampfreformierreaktion auftreten:



Aus Sekundäremissionen wie SO₂ und NO resultieren unterschiedliche Nebenreaktionen wie etwa:





Auf die dargestellten Teilreaktionen ist mehrfach im Rahmen von Kapitel 4.4 Bezug genommen worden.

D Ergänzende Informationen zur Validierung des 128-Kanal-Monolithreaktors

D.1 Übersicht

Zu der in Kapitel 5 beschriebenen Entwicklung und Validierung des 128-Kanal-Monolithreaktors werden im Folgenden ergänzende Informationen zur durchgeführten Auswertung der Versuchsergebnisse (gemäß Versuchsplan Abschnitt 5.7.1) mittels F- und t-Test gegeben.

Auch über die Validierungsstudie hinaus wurden unterschiedliche Aspekte der HTT untersucht, deren Ergebnisse der durchgeführten Arbeit zugrundegelegt wurden:

Neben weiteren Beispielen für die Eignung der HT-Methodik zur Aufnahme von *light-off*-Kurven wurde etwa die Alterung der Individuen einer Katalysatorbibliothek im Zuge ihrer Lagerung quantifiziert. Weiterführend wurden Untersuchungen zur Monolithtrocknung und -formierung aufgeführt, die auch eine optische Bewertung der *precursor*-Verteilung im Kanal erlauben sowie an einer effektiveren Ausnutzung des DSM und der Visualisierung von apparativen Fehlern gearbeitet.

D.2 Statistische Auswertung zu Ergebnissen der Validierungsstudie

Im Rahmen der Validierung des 128-Kanal-Monolithreaktors wurden von *F. Raif* Untersuchungen zur Unterscheidbarkeit von Katalysatoren einer Bibliothek unter Variation des Platingehaltes durchgeführt.^[274] Die dem in Kapitel 5.7 angesprochenen Verfahren (F-Test/t-Test) zugrundeliegende Vorgehensweise ist hier zusammengefasst:

Mithilfe des F-Tests kann mit einer festzulegenden Konfidenz/Wahrscheinlichkeit entschieden werden, ob sich allgemein zwei Stichproben (aus unterschiedlichen Populationen) hinsichtlich ihrer Varianz signifikant unterscheiden. t-Tests dienen zur Untersuchung, ob die Differenz zweier Mittelwerte von Stichproben zufällig zustande gekommen ist beziehungsweise ob sie auch mit einer hohen Wahrscheinlichkeit in der Grundgesamtheit vorliegt, also im statistischen Sinne signifikant ist. Beide Tests werden in Kombination eingesetzt, da je nachdem ob die Varianzen vergleichbar sind, der t-Test eine andere mathematische Herangehensweise erfordert.

Es wird zunächst mittels eines F-Tests berechnet, ob die Standardabweichungen σ_i der Mittelwerte der zu vergleichenden Katalysatoren einer Grundgesamtheit angehören:

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \text{ für } F > 1 \text{ und } \sigma_1^2 > \sigma_2^2 \quad (\text{D.1})$$

mit F_{F-Test} Gesamtzahl an Kombinationen
 σ_x Standardabweichungen gemittelter Katalysatorumsätze

Die Ergebnisse der Berechnung bilden die Grundlage zur Entscheidung über den durchzuführenden t-Test.

$$F_{F-Test} < F_{F-Test}^*(W; FG_1; FG_2) \quad \sigma_1 \text{ und } \sigma_2 \text{ gehören zu einer Grundgesamtheit: t-Test (1)}$$

$$F_{F-Test} > F_{F-Test}^*(W; FG_1; FG_2) \quad \sigma_1 \text{ und } \sigma_2 \text{ sind signifikant unterschiedlich: t-Test (2)}$$

mit FG_x Freiheitsgrade
 W Wahrscheinlichkeit

F_{F-Test}^* kann Tabellenwerken^[275] entnommen werden. Der Wert ist von der gewählten Wahrscheinlichkeit mit der die Aussage zutreffen soll sowie den berechneten Freiheitsgraden abhängig. Für die durchgeführten Berechnungen wurde eine entsprechende Wahrscheinlichkeit von 95% verwendet.

In einem weiteren Schritt muss der Unterschied zwischen zwei Mittelwerten x_1 und x_2 mit einem Mittelwert-t-Test beurteilt werden. Je nach Aussage des F-Testes wird mit unterschiedlichen t-Tests gerechnet.

Ohne signifikante Unterscheidung von σ_1 und σ_2 ist nach dem F-Test der folgende Mittelwert-t-Test (1) durchzuführen:

$$t_{t-Test} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sigma_g} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (D.2)$$

mit x_x Mittelwerte des Umsatzes für ein Individuum
 n_x Anzahl der Messwerte

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot \sigma_1^2 + (n_2 - 1) \cdot \sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (D.3)$$

$$FG = n_1 + n_2 - 2 \quad (D.4)$$

Mit signifikanten Unterschieden gemäß F-Test erfolgt nachfolgender Mittelwert-t-Test (2):

$$t_{t-Test} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad (D.5)$$

$$FG \cong \frac{1}{\frac{c^2}{n_1+1} + \frac{(1-c)^2}{n_2-1}} \quad (\text{D.6})$$

$$c = \frac{\frac{\sigma_1^2}{n_1}}{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}} \quad (\text{D.7})$$

Die Ergebnisse der t-Tests resultieren je in folgender Aussage:

$t_{t-Test} < t_{t-Test}^*(W; FG)$ Unterschied statistisch nicht nachweisbar

$t_{t-Test} \geq t_{t-Test}^*(W; FG)$ Unterschied statistisch signifikant

Die Werte für t_{t-Test}^* werden ebenfalls aus Tabellen der Literatur^[275] entnommen, sie hängen von den berechneten Freiheitsgraden und der gewählten Wahrscheinlichkeit (95%) ab, mit der die Aussage zutreffen soll.

Die zugehörigen Datensätze und Diagramme sind den Arbeiten von *F. Rajf*^[274] zu entnehmen. Die in Abbildung 5.19 zusammengefassten Ergebnisse wurden in Abschnitt 5.7.2 vor dem Hintergrund der Anlagenvalidierung diskutiert.

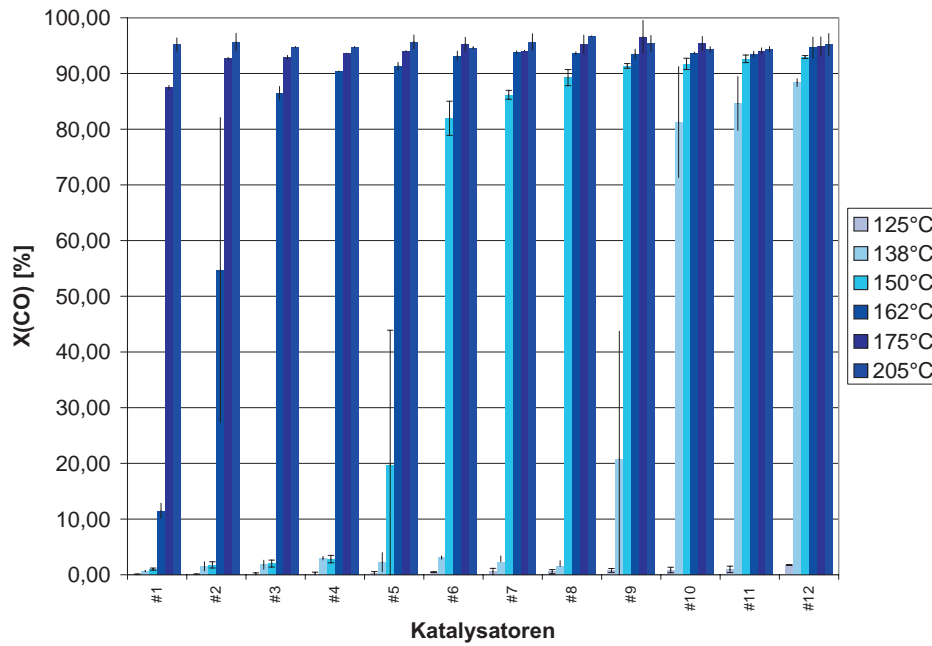
D.3 Messung von *light-off*-Kurven

Anhand mehrerer Studien sowohl der Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen in automobilen Prüfgasen als auch der einfachen Oxidation von Kohlenmonoxid in einem CO/O₂-Prüfgas wurde die Möglichkeit zur Bestimmung des *light-off*-Verhaltens für die CO-Oxidation demonstriert und aufgezeigt, wie in schnellem Maße ein Überblick über das Reaktionsverhalten in einem relevanten Temperaturbereich erzielt werden kann. Abbildung D.1 gibt ein entsprechendes Beispiel, wie eine schnelle Diskriminierung einer Bibliothek (mit bis zu 128 Systemen) mit nur wenigen Messpunkten im relevanten Temperaturbereich möglich ist.

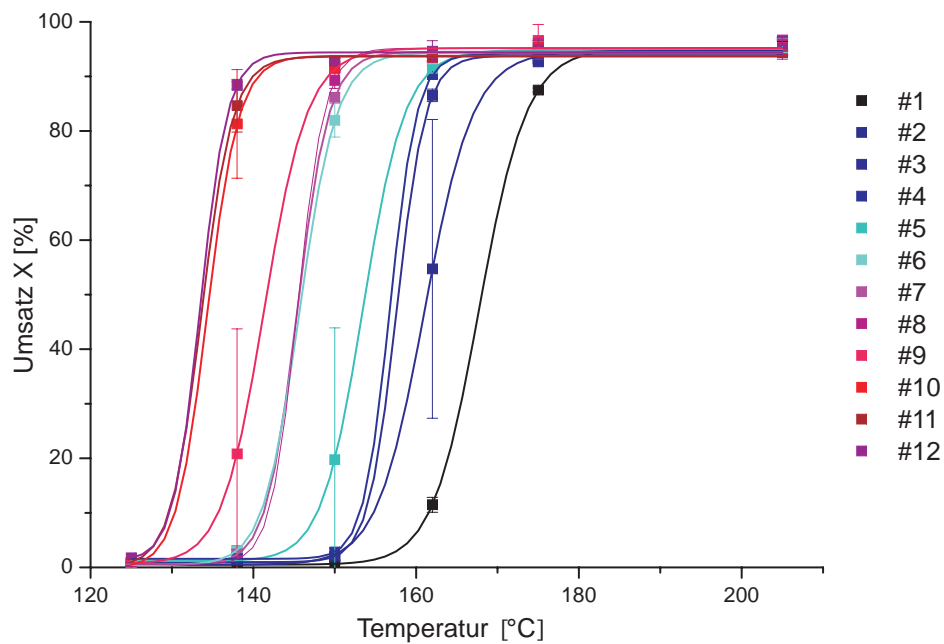
Testreaktion ist hier die Oxidation von CO aus einem Gemisch von 500 ppm CO und 5 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff (Gasraumgeschwindigkeit 50 000 h⁻¹, TOS (2+0,5) min, Analytik GC).

D.4 Lagerungsalterung

Alle Monolithe (getrocknete Monolithe und präparierte Monolithbibliotheken) wurden unter Argon in einer temperaturstabilen Umgebung gelagert. Um den Alterungseffekt an Luft und



(a) CO-Umsätze von zwölf Individuen einer Bibliothek bei Temperaturen von 105°C bis 205°C.



(b) CO-Umsatz der zwölf Individuen in Abhängigkeit der eingestellten Temperatur (die über die jeweiligen Datenpunkte gelegten Graphen zeigen einen Fit in erster Näherung und dienen ausschließlich der Veranschaulichung).

Abbildung D.1: Ausschnitt von zwölf Individuen einer Bibliothek zur Oxidation von CO – Abschätzung des *light-off*-Verhaltens anhand nur weniger Messpunkte und ihrer Fehlerbalken (Standardabweichung, DSM30) im relevanten Temperaturbereich.

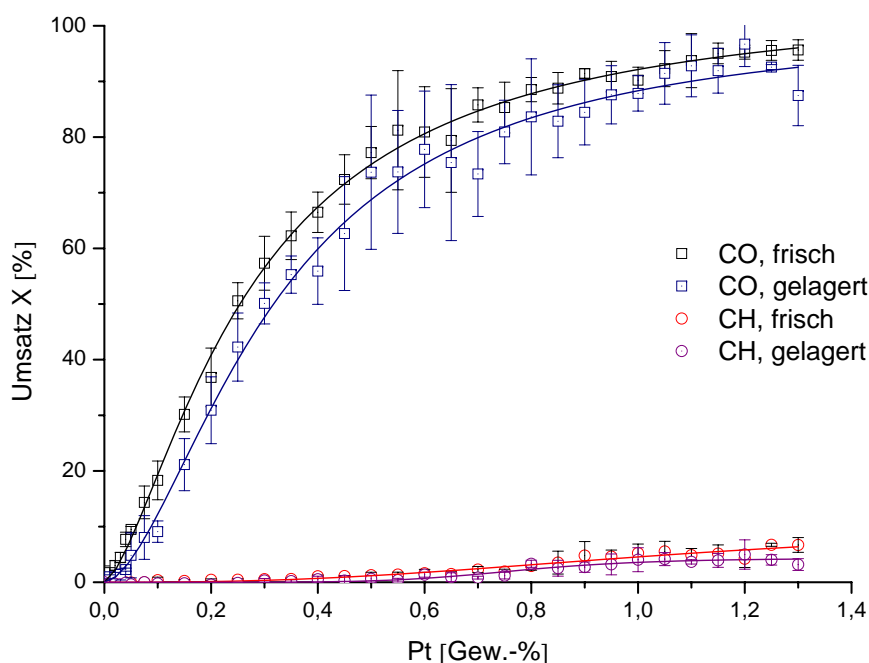


Abbildung D.2: Einfluss der Lagerung einer Pt-Bibliothek über 60 Tage auf das Umsatzverhalten gegenüber von CO und HC (Monolith 021, V-316/V-501, 150°C).

bei schwankender Temperatur eines nicht künstlich gealterten Systems abschließend zu quantifizieren, wurde Pt-Bibliothek 021 nach einer Zeitspanne von zwei Monaten erneut gescreent. Abbildung D.2 zeigt den direkten Vergleich zwischen CO- und HC-Umsatz der wiederholten Messung und den Ergebnissen des frisch präparierten Systems.

Mit einer mittleren Umsatzeinbuße für CO um 5,2% (Standardabweichung 4,0%) werden so im Durchschnitt nur gut 77% (Standardabweichung 26%) des zuvor erreichten CO-Umsatzes erhalten. Für die Umsetzung von HC ist mit einer Umsatzeinbuße von 0,7% (Standardabweichung 0,9%) ein Rückgang auf nur 63% des ursprünglichen Propen-Umsatzes zu verzeichnen.

Insgesamt ist aufgrund von Alterungsphänomenen somit tendenziell mit einer Umsatzeinbuße zu rechnen. Mit einem mittleren Umsatzrückgang (Desaktivierung) um 30% für CO und Propen innerhalb von 60 Tagen liegen diese Einbußen jedoch nahe einer ohnehin einzuräumenden Fehlertoleranz (im Mittel 18,3%, davon für CO 7,5%, für HC 29,2%).

D.5 Trocknung und Formierung der Katalysatoren

D.5.1 Monolithtrocknung

Ein im Rahmen einer Vorstudie präparierter Monolith (Laufnummer 025) zerbrach im Verlauf der Mikrowellentrocknung (Abbildung D.3). Um das Risiko eines Auseinanderbrechens zu minimieren, wurde als Konsequenz einerseits eine spannungsfreiere Lagerung des Wabenkörpers



Abbildung D.3: Bruch eines Monolithen im Zuge der Mikrowellentrocknung.

während der Trocknung eingerichtet. Andererseits wurden Monolithe in späteren Präparationssequenzen einer geringeren Trocknungsdauer ausgesetzt. Hierzu wurde der Wasserverlust eines vollständig wassergetränkten Monolithen in Abhängigkeit der Trocknungsdauer untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle D.1 zusammengetragen.

D.5.2 Analyse präparationsbedingter Gradienten

Optische Begutachtung der aus der Präparation resultierenden Kanäle: Es sollten auftretende Konzentrationsgradienten der Aktivkomponenten detektiert und mögliche zu optimierende Verfahrensparameter aufgezeigt werden.

Der vorangehend angeführte Bruch des Monolithen erfolgte in der Weise, dass ein Blick entlang

Tabelle D.1: Mikrowellentrocknung.

Trocknungsdauer 300 W [min]	Enthaltene Wassermenge						Wasseranteil	
	M1 [g]	M2 [g]	M3 [g]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]	Mittelwert [%]	σ [%]
0	12,64	13,36	13,70	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00
1	9,46	10,72	11,46	74,89	80,23	83,63	79,58	4,41
2	3,59	4,05	4,48	28,42	30,30	32,73	30,48	2,16
5	1,14	1,37	1,65	9,02	10,24	12,07	10,44	1,53
7,5	0,95	1,05	1,12	7,52	7,82	8,18	7,84	0,33
10	0,78	0,84	0,91	6,17	6,26	6,66	6,36	0,26
20	0,19	0,21	0,25	1,50	1,56	1,80	1,62	0,16
30	0,19	0,19	0,23	1,50	1,42	1,66	1,53	0,12



(a) Bruchstellen der Monolithhälften.



(b) Sichtbare Monolithkanäle, Katalysatoren.

Abbildung D.4: Monolith 025, Zuweisung von Katalysator-Position und Zusammensetzung der Aktivkomponenten an den Kanälen der Bruchstelle.

elf der 128 präparierten Kanäle ermöglicht wurde. Abbildung D.4 zeigt die Bruchstelle unmittelbar nach dem Zerspringen des Wabenkörpers und weist den sichtbaren Kanälen die Katalysatornummer und die jeweilige Beladung (Elemente, Zusammensetzung) des *washcoats* zu. Der zerbrochene Monolith wurde im Folgenden analog der zu screenenden Systeme behandelt und das Kanalprofil an der Bruchstelle nach jeder Präparationsstufe (Trocknung, Kalzinierung, Reduktion, Alterung) photographisch dokumentiert. Die erhaltenen Ergebnisse erlaubt eine grobe Einschätzung eventuell auftretender Konzentrationsgradienten entlang der Kanäle.

Abbildung D.6 zeigt die dokumentierten Profile entlang der Kanäle. In Abbildung D.5 ist zudem vergleichend das Kanalprofil des frisch reduzierten Monolithen 025 gegenüber dem Temperaturprofil der Formiereinrichtung unter Reduktionsbedingungen gegenübergestellt.

Soweit über optische Begutachtung festzustellen, zeigen die Kanäle ein uniformes Konzentrations- beziehungsweise Beladungsprofil. Abweichungen hiervon zeigen sich für alle Kanäle im für das Screening nicht mehr relevanten Bereich der oberen 10% eines Kanals. Wie anzunehmen resultiert dies aus der unzureichenden Tränkung des *washcoats* in diesem Bereich oder aus Übertritten von *precursor*-Lösungen aus anderen Kanälen. Nur vereinzelt zeigen Kanäle zudem aus der Tränkung resultierende Unregelmäßigkeiten im relevanten Bereich der unteren 30% der Beschichtung, wie exemplarisch an Kanal 70 (Abbildung D.4a, Abbildung D.6a) nach MW-Trocknung zu erkennen.

Die optischen Veränderungen des imprägnierten *washcoats* über die folgenden Formierschritte (Kalzinierung, Reduktion, Konditionierung) ist in den Abbildungen D.6b bis D.6d gezeigt.

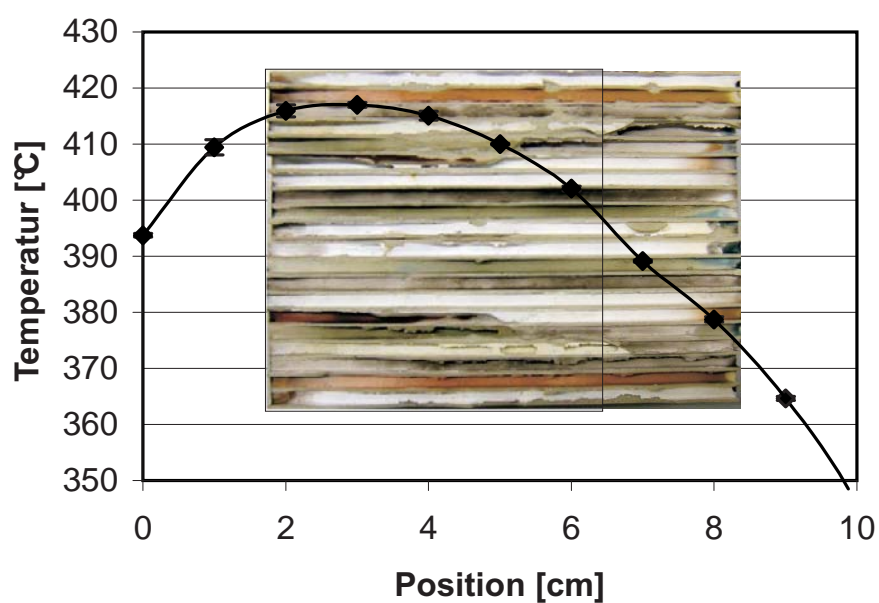


Abbildung D.5: Temperaturprofil über die Formiereinrichtung bei einer Vorgabe von 400°C im Wasserstoffstrom (Standardpräparationsbedingungen) vergleichend über den reduzierten Monolithen 025. Der Rahmen markiert den im Zuge des HTS betrachteten Bereich.



(a) MW-Trocknung.



(b) Kalzinierung.



(c) Reduktion.



(d) Alterung.

Abbildung D.6: Monolith 025, Untersuchung auf Konzentrationsgradienten entlang der Kanäle der Bruchstelle nach Trocknung, Kalzinieren, Reduzieren und Alterung an Luft (7 Tage, Umgebungsbedingungen); der zu screenende Bereich umfasst 70% des unteren Raums eines Kanals.

D.6 Veränderung der Schneckenmuster-Geometrie

D.6.1 Entwicklung der veränderten Schneckenmuster-Geometrie

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	19	18	17	16	15	14	13	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	20	40	39	38	37	36	35	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	21	41	54	53	52	51	34	12
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	22	42	55	60	59	50	33	11
5	37	17	4	3	2	11	28	51	23	43	56	57	58	49	32	10
6	36	16	15	14	13	12	29	52	24	44	45	46	47	48	31	9
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	25	26	27	28	29	30	#c	8
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	1	2	3	4	5	6	7	*d

(a) DSM₁.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	7	6	5	4	3	2	1	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	8	31	30	29	28	27	26	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	9	32	48	47	46	45	44	25
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	10	33	49	58	57	56	43	24
5	37	17	4	3	2	11	28	51	11	34	50	59	60	55	42	23
6	36	16	15	14	13	12	29	52	12	35	51	52	53	54	41	22
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	13	36	37	38	39	40	#c	21
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	14	15	16	17	18	19	20	*d

(b) DSM₂.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	14	15	16	17	18	19	20	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	13	35	36	37	38	39	40	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	12	34	51	52	53	54	41	21
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	11	33	50	59	60	55	42	22
5	37	17	4	3	2	11	28	51	10	32	49	58	57	56	43	23
6	36	16	15	14	13	12	29	52	9	31	48	47	46	45	44	24
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	8	30	29	28	27	26	#c	25
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	7	6	5	4	3	2	1	*d

(c) DSM₃.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	12	11	10	9	8	7	6	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	13	35	34	33	32	31	30	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	14	36	51	50	49	48	29	5
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	15	37	52	59	58	47	28	4
5	37	17	4	3	2	11	28	51	16	38	53	60	57	46	27	3
6	36	16	15	14	13	12	29	52	17	39	54	55	56	45	26	2
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	18	40	41	42	43	44	#c	1
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	19	20	21	22	23	24	25	*d

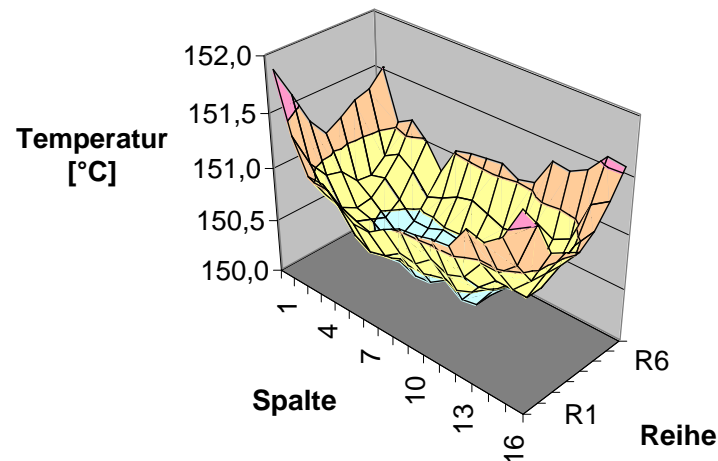
(d) DSM₄.

Abbildung D.7: Potentielle Geometrien des doppelten Schneckenmusters.

Tabelle D.2: Bewertung der Katalysatorverteilung über das doppelte Schneckenmuster (DSM) auf Basis des Temperaturprofils (Abbildung D.8a).

Geometrie	Positionsmittel	σ_n
DSM ₁	2,13	0,48
DSM ₂	2,13	0,60
DSM ₃	2,13	0,63
DSM ₄	2,13	0,51

Für die Anpassung einer neuen DSM-Geometrie gab es folgendes zu beachten: Insgesamt existieren 64 relative Orientierungen der einzelnen Schneckenmuster und weitere 1770 mögliche Verteilungen der Referenz-Katalysatoren. Es musste geprüft werden, welche eine optimale Verteilung der Katalysatoren über den Monolithen gewährleistet.



(a) Mittleres Temperaturprofil über den Monolithen, $T_1 = 150^\circ\text{C}$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	*a	41	42	43	44	45	46	47	19	18	17	16	15	14	13	*b
2	40	20	21	22	23	24	25	48	20	40	39	38	37	36	35	#d
3	39	19	6	7	8	9	26	49	21	41	54	53	52	51	34	12
4	38	18	5	#a	1	10	27	50	22	42	55	60	59	50	33	11
5	37	17	4	3	2	11	28	51	23	43	56	57	58	49	32	10
6	36	16	15	14	13	12	29	52	24	44	45	46	47	48	31	9
7	35	34	33	32	31	#b	30	53	25	26	27	28	29	30	#c	8
8	*c	60	59	58	57	56	55	54	1	2	3	4	5	6	7	*d

(b) DSM₁.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4
2	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	4
3	3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
4	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3
5	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3
6	3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3
7	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	4
8	4	4	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4

(c) Gewichtungsprofil.

Abbildung D.8: Bewertung der Schneckenmuster-Geometrie auf Basis ermittelter Temperaturprofile.

Um nicht den kompletten Möglichkeitsraum zu überprüfen, wurden vorab folgende Einschränkungen festgelegt:

1. Festlegung der Referenzkanäle auf die Positionen 1a-d des aktuellen Designs
2. Invertierter Verlauf der Schneckenmuster (Reduzierung auf 16 Optionen)
3. Festlegung des ersten Musters auf die Geometrie im aktuellen Design (Reduzierung auf vier Optionen)

Um die verbleibenden vier DSM-Geometrien (siehe Abbildung 6.19) zu bewerten, wurde das mittlere Temperaturprofil aus Abbildung 6.15a zugrundegelegt und die Kanäle entsprechend gewichtet (siehe Abbildung D.8). Tabelle D.2 gibt das Ergebnis der vergleichenden Bewertung wieder. Es zeigt sich, dass eine Geometrie ähnlich der bereits für das aktuelle Design verwendeten die geringste Abweichung zwischen allen Kanälen besitzt. Sie kommt dem Optimum – einem von der Katalysatorverteilung unabhängigen Messergebnis – am nächsten.

D.6.2 Bewertung der veränderten Schneckenmuster-Geometrie

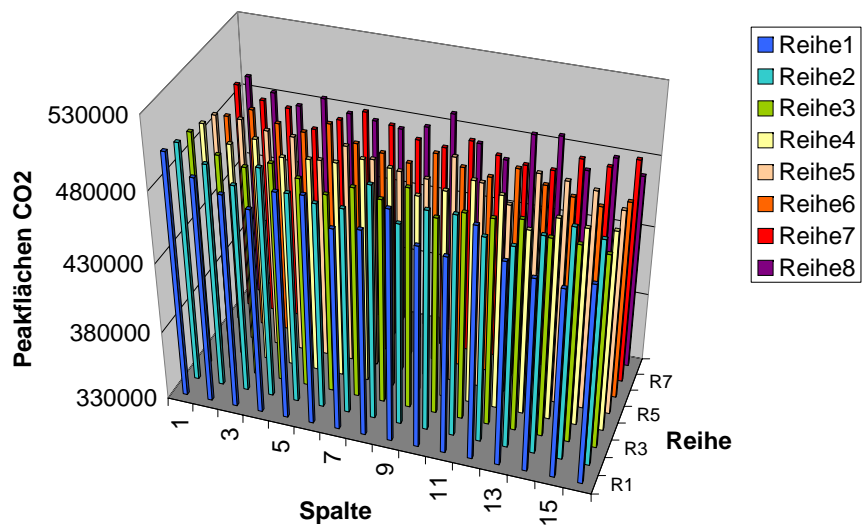
Tabelle D.3: Bewertung der neuen Geometrie des doppelten Schneckenmusters (DSM_1) anhand des Vergleichs identischer Katalysatoren zweier Studien (V-316 mit $\text{DSM}_{\text{alt}, 31, 4x}$ /V-543 mit $\text{DSM}_{1, 60, 2x}$).

Versuch	Katalysator	$\bar{X}(\text{CO})$ [%]	$\bar{X}(\text{HC})$ [%]	$\sigma(\text{CO})$ [%]	$\sigma(\text{HC})$ [%]
V-316	Pt 0,2%	39,24	0,44	2,46	0,16
V-316	Pt 0,4%	66,49	1,06	3,63	0,23
V-316	Pt 0,8%	88,53	2,92	2,18	0,76
V-316	Pt 1,0%	90,21	5,23	2,35	1,64
	Mittelwert	71,12	2,41	2,65	0,70
V-543	Pt 0,2%	53,80	0,22	5,62	0,35
V-543	Pt 0,4%	79,49	2,33	11,01	0,26
V-535	Pt 0,8%	98,33	18,09	0,10	3,74
V-535	Pt 1,0%	99,11	26,92	1,25	8,82
	Mittelwert	82,68	11,89	4,50	3,29

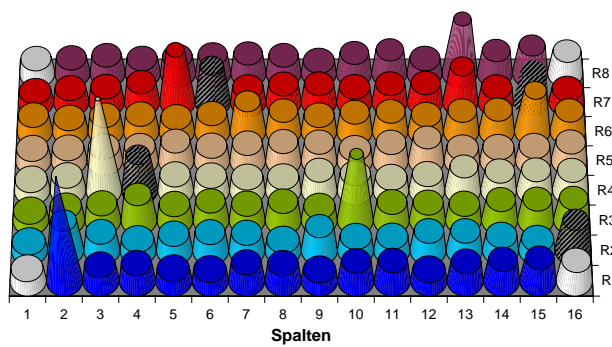
D.7 Qualitätsbewertung von Messungen und Bibliotheken

Wie bei der Einführung des doppelten Schneckenmusters (DSM) beschrieben,^[273] wurden potentielle Qualitätseinbußen zugunsten größerer Monolithkapazitäten in Kauf genommen. Um diese Einbußen vorab zu quantifizieren, wurden Ergebnissen einer vorangehenden Studie (DSM mit Vierfachbelegung, 31 Katalysatoren) mit Ergebnissen identischer Katalysatoren aus einer Folgestudie (DSM mit Doppelbelegung, 60 Katalysatoren) gegenübergestellt. Als relevante Größe zur Ermittlung der Qualitätseinbußen kann die Standardabweichung beziehungsweise der für einen mittleren CO- oder Propen-Umsatz einzubeziehende Fehler herangezogen werden. Die Änderung bei einem Wechsel der DSM-Geometrie kann Tabelle D.3 entnommen werden. Die im Mittel erhaltene absolute Erhöhung um 1.85% für σ_{CO} und 2.59% für σ_{HC} ist akzeptabel.

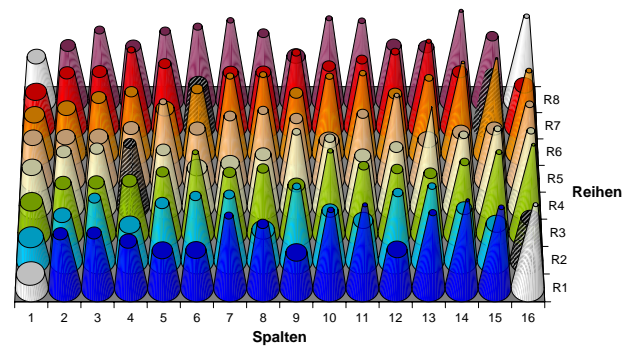
Mit Hilfe des neuen Schneckenmuster-Designs kann so zusammenfassend mit nur geringen Abstrichen in der Fehlerbewertung annähernd die doppelte Anzahl Katalysatoren in gleicher Zeit getestet werden. Nur bei fehlerhafter Präparation etwa der Vorlagenküvette ist kein signifikanter Fehlereinfluss feststellbar, da die beiden verbliebenen Katalysatorredundanzen der Bibliothek aus identischer Vorlagelösung präpariert werden.



(a) CO₂-Mengenprofil, Kanalabdichtung

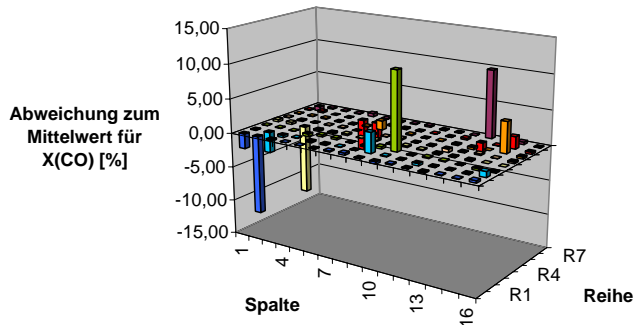


(b) CO-Umsatzprofil.

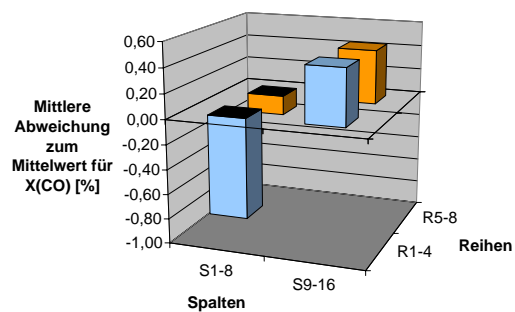


(c) C₃H₆-Umsatzprofil.

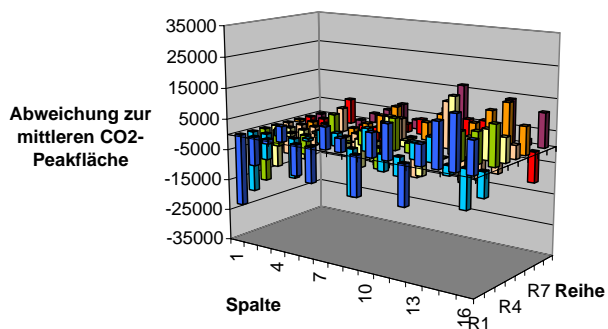
Abbildung D.9: Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge (A) für Beispielbibliothek P202G1S2, Standardbedingungen für T_1 .



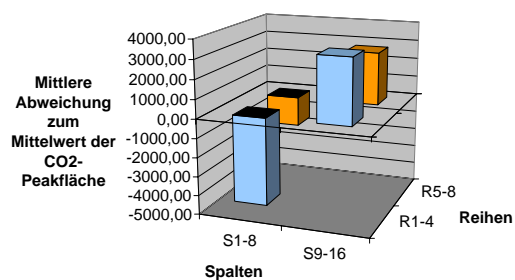
(a) Profil der CO-Umsatzabweichungen.



(b) Quadrantprofil der CO-Umsatzabweichungen.

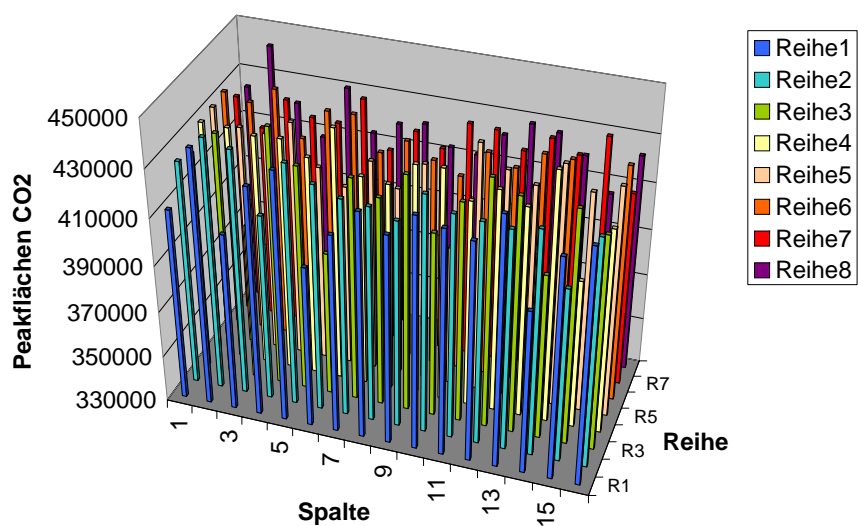


(c) Profil der CO₂-Mengenabweichungen.

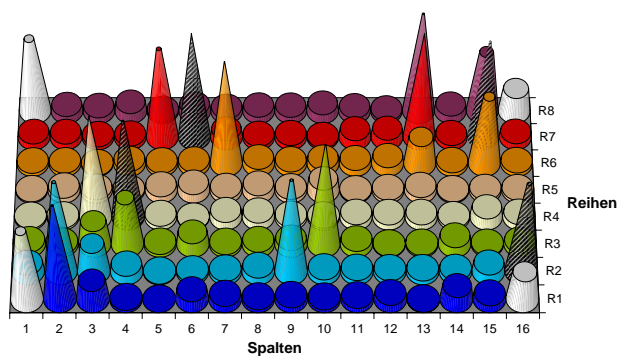


(d) Quadrantprofil der CO₂-Mengenabweichungen.

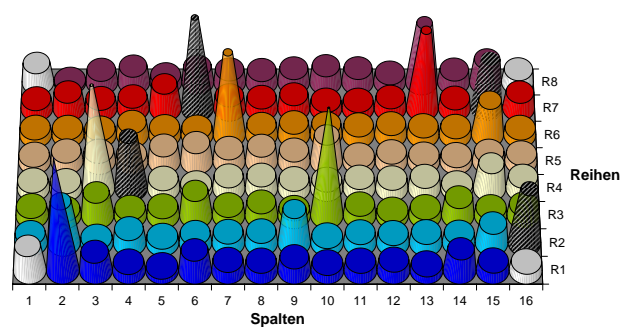
Abbildung D.10: Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge
(B) für Beispielbibliothek P202G1S2, Standardbedingungen für T_1 .



(a) CO₂-Mengenprofil, Kanalabdichtung.

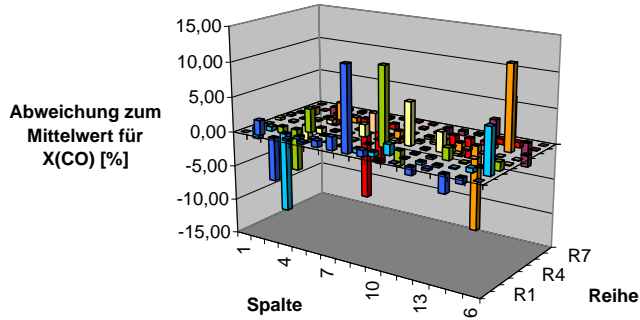


(b) CO-Umsatzprofil.

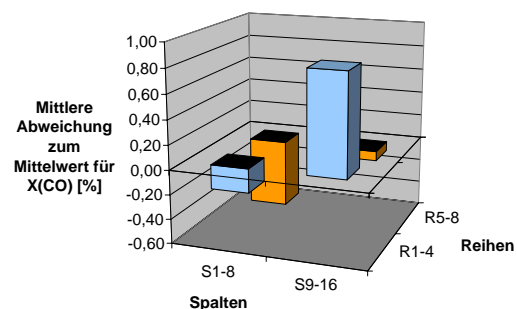


(c) C₃H₆-Umsatzprofil.

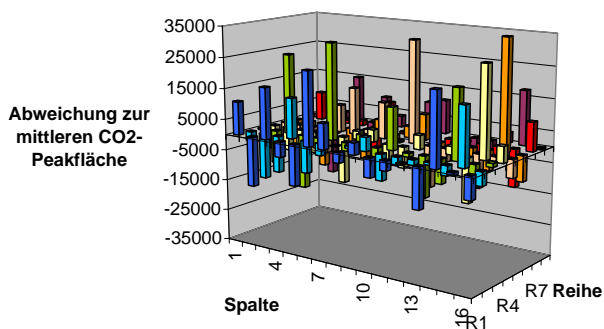
Abbildung D.11: Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge
(A) für Beispielbibliothek P202G1S2, Standardbedingungen für T_2 .



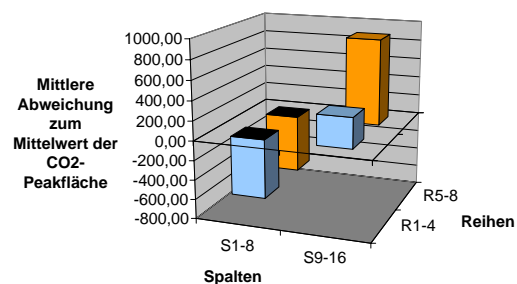
(a) Profil der CO-Umsatzabweichungen.



(b) Quadrantprofil der CO-Umsatzabweichungen.



(c) Profil der CO₂-Mengenabweichungen.



(d) Quadrantprofil der CO₂-Mengenabweichungen.

Abbildung D.12: Aufzeigen geometrischer Effekte anhand standardisiert betrachteter Analysenwerkzeuge
(B) für Beispielbibliothek P202G1S2, Standardbedingungen für T_2 .

E Ergänzende Informationen zu methodischen Detailarbeiten

E.1 Übersicht

In Kapitel 6, Abschnitt 6.4.1 sind die theoretischen – aus der Kodierung hervorgehenden – und realen Auswahlwahrscheinlichkeiten einer Katalysatorzusammensetzung in Abbildung 6.4a und Abbildung 6.4b zusammengefasst. Die zugehörige Berechnung der Anteile an monometallischen, bimetallichen und trimetallichen Elementkombination auf Al_2O_3 wird ergänzend in Abschnitt E.2 angegeben.

Weiterführende Informationen zur Quelle der – in diesem Zusammenhang zur Generierung der Startpopulation sowie zur Anwendung der Operatoren – benötigten Zufallszahlen enthält der darauf folgende Abschnitt E.3.

E.2 Wahrscheinlichkeiten in der Ermittlung der Startpopulation

E.2.1 Theoretisch ermittelte Katalysatormöglichkeiten

Die Anteile der gemäß der Kodierung unterscheidbaren Katalysatoren ergibt sich über die Berechnung für *Ziehen mit Zurücklegen unter Berücksichtigung der Reihenfolge*, wobei k der maximalen Anzahl an Komponenten eines Katalysators entspricht:

$$Z_{gesamt} = (N \cdot X)^k \quad (E.1)$$

$$Z_{trimetall} = \frac{N!}{(N-k)!} (X - X_0)^k \quad (E.2)$$

$$\begin{aligned} Z_{bimetall} = & 3 \cdot [N \cdot (X - X_0)] \cdot [(N-1) \cdot (X - X_0)] \cdot [1 \cdot (X - X_0)] \\ & + 3 \cdot [N \cdot (X - X_0)] \cdot [(N-1) \cdot (X - X_0)] \cdot [N \cdot X_0] \end{aligned} \quad (E.3)$$

$$\begin{aligned} Z_{monometall} = & 3 \cdot [N \cdot (X - X_0)] \cdot [N \cdot X_0] \cdot [N \cdot X_0] \\ & + [N \cdot (X - X_0)] \cdot [1 \cdot (X - X_0)] \cdot [1 \cdot (X - X_0)] \\ & + 3 \cdot [N \cdot (X - X_0)] \cdot [N \cdot X_0] \cdot [1 \cdot (X - X_0)] \end{aligned} \quad (E.4)$$

$$Z_{leer} = (N \cdot X_0)^k \quad (E.5)$$

mit	Z_i	Gesamtanzahl an Katalysator-Möglichkeiten
	N	Anzahl zur Verfügung stehender Elemente
	X	Anzahl an Gehalten
	X_0	Anzahl aus X ohne Gehalt
	k	maximale Anzahl an Komponenten

E.2.2 Reale Katalysatormöglichkeiten

Ohne die Beachtung der Mehrstufenpräparation ergibt sich allerdings nur eine vergleichsweise geringe Anzahl an – im Rahmen der Katalysatorpräparation – unterscheidbaren Systemen. Diese errechnen sich gemäß:

$$Z_{gesamt} = 1 + N \cdot (X - X_0) + \binom{N \cdot (X - X_0) + (k - 1) - 1}{k - 1} + \binom{N \cdot (X - X_0) + k - 1}{k} \quad (\text{E.6})$$

$$Z_{trimetall} = \binom{N}{k} \cdot (X - X_0)^k \quad (\text{E.7})$$

$$Z_{bimetall} = Z_{gesamt} - Z_{trimetall} - Z_{monometall} - Z_{leer} \quad (\text{E.8})$$

$$Z_{monometall} = N \cdot (X - X_0) + N \cdot \binom{(X - X_0) + (k - 1) - 1}{k - 1} + N \cdot \binom{(X - X_0) + k - 1}{k} \quad (\text{E.9})$$

$$Z_{leer} = 1 \quad (\text{E.10})$$

mit Z_i Gesamtanzahl an Katalysator-Möglichkeiten
 N Anzahl zur Verfügung stehender Elemente
 X Anzahl an Gehalten
 X_0 Anzahl aus X ohne Gehalt
 k maximale Anzahl an Komponenten

E.3 Zufallszahlen – TRNG: RANDOM.ORG

Als Quelle der eingesetzten Zufallszahlen diente der unter <http://random.org> verfügbare, in Abschnitt 3.1.2 und 6.4.2 beschriebene TRNG. Der *web*-basierte Service wurde 1998 etabliert und wird von Mitarbeitern der *School of Computer Science and Statistics* des Trinity College in Dublin, Irland gepflegt.^[148, 276]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit fand hierunter der *Random Integer Generator* Anwendung. In einer via <http://random.org/integers/> zugänglichen Eingabemaske ist die gewünschte Anzahl an Werten (maximal 10.000), ihr zulässiger Wertebereich (Grenzen $\pm 1.000.000.000$) und die Anzahl an Ausgabespalten vorzugeben. Gemäß dieser Randbedingungen werden zufällige Reihen ganzer Zahlen (*integer*) erhalten.

Exemplarisch wurden so in sieben Schritten 65 000 Zufallszahlen von 1 bis 100 generiert und ihre Verteilung anhand Abbildung E.1 betrachtet.

Unter <http://random.org/statistics/> stehen ergänzend seit April 2007 umfangreiche Visualisierungswerkzeuge zur Verfügung,^[148] die das aktuelle Verhalten des TRNG aufzeigen und ab diesem Zeitpunkt auch für die im Rahmen des Optimierungsverfahrens eingesetzten Werte betrachtet wurden.

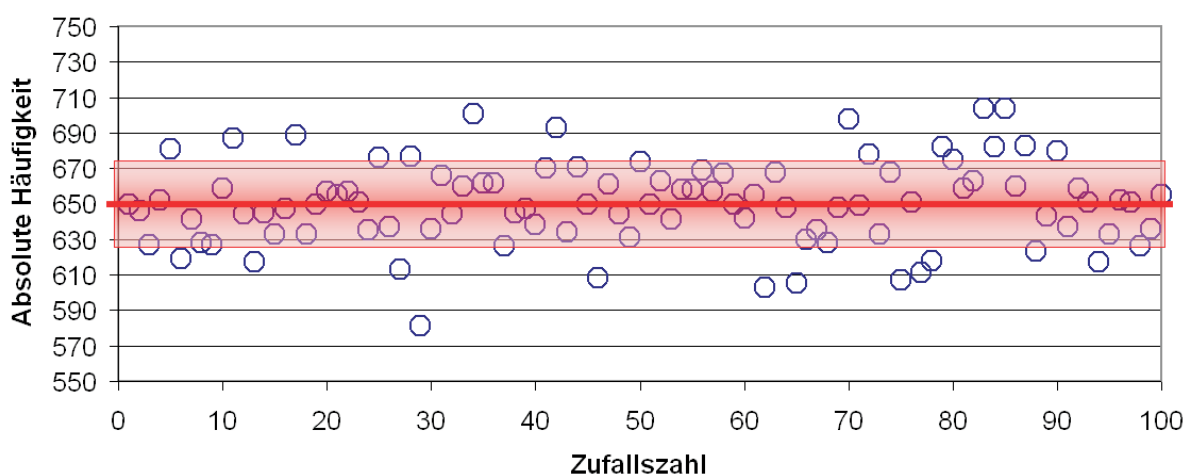


Abbildung E.1: Verteilung von 65 000 Zufallszahlen von 1 bis 100 (TRNG: <http://random.org/integers/>, Timestamp: 2008-03-26 18:00:53 UTC bis Timestamp: 2008-03-26 18:04:32 UTC).^[148]

F Ergänzende Informationen zu experimentellen Detailarbeiten

F.1 Übersicht

Die nachfolgenden Abschnitte bieten einen Überblick über die im Zuge der Arbeit für Präparation, Testapparatur und Analytik eingesetzte Geräte und Materialien.

Abschnitt F.2 enthält zunächst Informationen zu den ausgewählten Vorläuferverbindungen der 49 eingesetzten Elemente. Diese wurden gemäß dem in Abschnitt 6.11.2 erläuterten Vorgehen ausgewählt. Es sind die zugrundeliegenden, verfügbaren Stoffdaten sowie Daten zu den hiermit angesetzten *precursor*-Lösungen zusammengestellt. Änderungen, die im Verlauf des Optimierungsverfahren erfolgen mussten sind in Unterabschnitt F.2.4 vermerkt.

Hierzu werden abschließend auch die Preisinformationen und ihre Quellen, welche der Errechnung des Kostenkriteriums herangezogen wurden, aufgeführt.

Abschnitt F.3 enthält die Dokumentation der zur Präparation und Messung eingesetzten Geräte. Neben Fließschemata zu Formier- und Messapparatur sind Listen der je eingesetzten Apparate und Komponenten angegeben.

Die Benutzeroberflächen der hiermit eingesetzten Steuerungssoftware sowie ihre Verwendung zur Prozessvisualisierung und Datenaufnahme sind Gegenstand von Abschnitt F.4.

Abschnitt F.5 gibt abschließend weitere Informationen zur Einstellung der gewählten Messbedingungen sowie zu deren Dokumentation. Es sind weitere exemplarische Datensätze gezeigt, wie sie die Ergebnisdatenbank bilden.

F.2.1 Suchraum: Elemente, G1

Abbildung F.1: Elemente des Suchraums A – Auswahl aus dem PSE, Generation G1.

F.2.2 Auswahl der Metallvorläuferverbindungen

Tabelle F.1: Eingesetzte Vorläuferverbindungen.

Ni	precursor	Vertrieb	Bezeichnung	Produkt	CAS
Ag	$AgNO_3$	Alfa-Aesar	Silver nitrate, Premion® 99.995% (metals basis), Ag 63% min	43087	7761-88-8
Al	$Al(NO_3)_3 \cdot X H_2O$ (X=9)	Alfa-Aesar	Aluminum nitrate, Puratronic® 99.999% (metals basis excluding Hg)	10626	25838-59-9
Au	$HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$	Alfa-Aesar	Hydrogen tetrachloroaurate (III), ACS 99.99% (metals basis), Au 49,5% min	36400	16961-25-4
Ba	$Ba(NO_3)_2$	Alfa-Aesar	Barium nitrate, 99.95% (metals basis)	30481	10022-31-8
Bi	$Bi(NO_3)_3 \cdot X H_2O$ (X=5)	Aldrich	Bismuth (III) nitrate pentahydrate, 99.999%	254150	10035-06-0
Ca	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	Alfa-Aesar	Calcium nitrate, 99.98% (metals basis)	30482	13477-34-4
Ce	$Ce(NO_3)_3 \cdot X H_2O$ (X=6-7)	Aldrich	Cerium (III) nitrate hexahydrate, REacton® 99.99%	392219	10294-41-4
Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Alfa-Aesar	Cobalt (II) nitrate, Puratronic® 99.99%	10694	10026-22-9
Cu	$Cu(NO_3)_2 \cdot X H_2O$	Alfa-Aesar	Copper (II) nitrate, Puratronic® 99.999% (metals basis)	10699	13778-31-9
Dy	$Dy(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$	Alfa-Aesar	Dysprosium (III) nitrate, 99.9% (REO)	12922	10031-49-9
Er	$Er(NO_3)_3 \cdot X H_2O$ (X=5)	Alfa-Aesar	Erbium (III) nitrate, 99.9% (REO)	12920	10031-51-3
Eu	$Eu(NO_3)_3 \cdot H_2O$	Alfa-Aesar	Europium (III) nitrate, REacton® 99.9% (REO)	15290	10031-53-5
Fe	$Fe(NO_3)_3 \cdot XH_2O$ (X=9)	Alfa-Aesar	Iron (III) nitrate, Puratronic® 99.999% (metals basis)	10715	7782-61-8
Ga	$Ga(NO_3)_3 \cdot X H_2O$	Aldrich	Gallium (III) nitrate hydrate, 99.9%	289892	69365-72-6
Gd	$Gd(NO_3)_3 \cdot X H_2O$ (X=6)	Alfa-Aesar	Gadolinium (III) nitrate, 99.9% (REO)	12917	
Ge ¹	$GeCl_4$	Alfa-Aesar	Germanium (IV) chloride, 99.9999% (metals basis)	10509	
Hf	$HfO(NO_3)_2$	Alfa-Aesar	Hafnium dinitrate oxide, 99.9% (metals basis excluding Zr), Zr <0,1%, 10% w/v Aqueous Solution	44246	
Ho	$Ho(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$	Alfa-Aesar	Holmium (III) nitrate, REacton® 99.9% (REO)	14588	14483-18-2
In	$In(NO_3)_3 \cdot H_2O$	Alfa-Aesar	Indium (III) nitrate, 99.99% (metals basis)	40185	13465-14-0
Ir	$IrCl_3 \cdot 3 H_2O$	Alfa-Aesar	Iridium (III) chloride, 99.9% (metals basis)	11030	13569-57-8
La	$La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Alfa-Aesar	Lanthanum (III) nitrate, 99.9% (REO)	12915	10277-43-7
Lu	$Lu(NO_3)_3 \cdot X H_2O$	Alfa-Aesar	Lutetium (III) nitrate, 99.9% (REO)	14568	100641-16-5
Mg	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Alfa-Aesar	Magnesium nitrate, 99.97% (metals basis)	87609	13446-18-9
Mn	$Mn(NO_3)_2 \cdot X H_2O$	Alfa-Aesar	Manganese (II) nitrate, 99.98% (metals basis)	87848	15710-66-4
Mo	$(NH_4)_2MoO_7$	Alfa-Aesar	Ammonium molybdate, 10% w/v Aqueous Solution	35579	
Nb	$NbBr_5$	Strem	Niobium (V) bromide (99.9%-Nb)	93-4107	13478-45-0
Ni	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Aldrich	Nickel (II) nitrate hexahydrate, 99.999%	203874	13478-00-7
Pd	$(NH_3)_4Pd(NO_3)_2$	Alfa-Aesar	Tetraamminepalladium (II) nitrate solution, 99.9% (metals basis), Pd 5,0% max (cont. Pd)	35749	13601-08-6
Pr	$Pr(NO_3)_3 \cdot X H_2O$	Alfa-Aesar	Praseodymium (III) nitrate, 99.9% (REO)	12909	10361-80-5
Pt	$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$	Alfa-Aesar	Tetraammineplatinum (II) nitrate, Premion® 99.99% (metals basis), Pt 50% min	43897	20634-12-2
Re ²	CH_3O_3Re	Alfa-Aesar	Methyltrioxorhenium(VII), 98%		
Rh	$Rh(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$	Alfa-Aesar	Rhodium (III) nitrate, 99.9% (metals basis), Rh 31,1% min	11033	13465-43-5
Ru	$Ru(NO)(NO_3)_3$	Alfa-Aesar	Ruthenium (III) nitrosylnitrate, Ru 31.3% min	12175	34513-98-9
Sb	$SbCl_3$	Alfa-Aesar	Antimon (III) chloride, 99.9% (metals basis)	41537	10025-91-9
Sc	$Sc(NO_3)_3 \cdot X H_2O$	Alfa-Aesar	Scandium (III) nitrate, REacton® 99.9% (REO)	67104	13465-60-6
Sm	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Aldrich	Samarium (III) nitrate hexahydrate, 99.9%	298123	13759-83-6
Sn	$SnCl_2$	Alfa-Aesar	Tin (II) chloride, anhydrous, 99% min	41960	7772-99-8
Sr	$Sr(NO_3)_2$	Alfa-Aesar	Strontium nitrate, anhydrous, 99.97% (metals basis)	30486	10042-76-9
Ta	$TaCl_5$	Alfa-Aesar	Tantalum (V) chloride, 99.8% (metals basis)	14164	2126-08-7
Tb	$Tb(NO_3)_3 \cdot X H_2O$	Alfa-Aesar	Terbium (III) nitrate, 99.9% (REO)	74103	57584-27-7
Ti	$(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$	Alfa-Aesar	Ammonium bis(oxalato)oxotitanate (IV), Puratronic® 99.998% (metals basis)	10895	10580-03-7
Tm	$Tm(NO_3)_3 \cdot X H_2O$ (X=5)	Alfa-Aesar	Thulium (III) nitrate, REacton® 99.9% (REO)	14579	
V	NH_4VO_3	Alfa-Aesar	Ammonium vanadium oxide, 99.93% (metals basis)	14521	7803-55-6
W	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5 H_2O$	Alfa-Aesar	Ammonium tungsten oxide, Puratronic® 99.999% (metals basis)	10899	1311-93-9
Y	$Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Alfa-Aesar	Yttrium (III) nitrate, 99.9% (REO)	12898	13494-98-9
Yb	$Yb(NO_3)_3 \cdot X H_2O$	Alfa-Aesar	Ytterbium (III) nitrate, 99.9% (REO)	12901	
Zn	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Alfa-Aesar	Zinc nitrate, Puratronic® 99.998% (metals basis)	11136	10196-18-6
Zr	$ZrO(NO_3)_2 \cdot X H_2O$	Alfa-Aesar	Zirconium dinitrate oxide, 99.9% (metals basis)	43224	14985-18-3
¹ G1NP: Ersatz durch:					
Cs	$CsNO_3$	Aldrich	Cesium nitrate, 99.99% (metals basis)	202150	7789-18-6
² G2NP: Ersatz durch:					
Re	$ReCl_3$	Alfa-Aesar	Rhenium(III) chloride, 99.8+% (metals basis)	L18478	13569-63-6

Tabelle F.2: Eingesetzte Vorläuferverbindungen P202G1 – Löslichkeitsdaten und weitere nasschemische Eigenschaften der *precursor* sowie deren Chloride, sofern Informationen verfügbar; Quellen: Hersteller MSDS, *Handbook of Chemistry and Physics*,^[278] Jander Blasius.^[328]

N	<i>precursor</i>	Lsm.	Lösl. [g/l, 20°C]	Info	Lösl. [Cl, g/l, 20°C]	Info	Verhalten
Ag	AgNO ₃	Wasser	2160		0,0019	(25°C)	
Al	Al(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=9)	Wasser	1370		451	(25°C)	Amphoterie
Au	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	Wasser	löslich		löslich		
Ba	Ba(NO ₃) ₂	Wasser	90,6		370	(25°C)	Vermeidung von Cl ⁻ -Überschuss
Bi	Bi(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=5)	Wasser	Zersetzung	löslich	Zersetzung		Amphoterie
Ca	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Wasser	1440	(25°C)	813	(25°C)	
Ce	Ce(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=6-7)	Wasser	1760	(25°C)	löslich		Stabil als: [Ce(NO ₃) ₆] ³⁻
Co	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Wasser	1338	(0°C)	562	(25°C)	
Cu	Cu(NO ₃) ₂ ·XH ₂ O	Wasser	1378	(0°C)	757	(25°C)	
Dy	Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Wasser	2084	(25°C)	löslich		
Er	Er(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=5)	Wasser	2408	(25°C)	löslich		
Eu	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Wasser	1930	(25°C)	löslich		
Fe	Fe(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=9)	Wasser	875	(25°C)	912	(25°C)	Saure Hydrolyse
Ga	Ga(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	Wasser	gut löslich				Fällt basisch, nicht amphoter
Gd	Gd(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=6)	Wasser	1900	(25°C)	löslich		
Ge	GeCl ₄	Ethanol	Zersetzung		Zersetzung		
Ho	Ho(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Wasser	löslich		löslich		
Hf	HfO(NO ₃) ₂	Wasser	gut löslich		Zersetzung		
In	In(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	Wasser	gut löslich		1951	(22°C)	Amphoterie
Ir	IrCl ₃ ·3H ₂ O	Wasser	löslich		löslich	unl., HcP	
La	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Wasser	1512	(25°C)	957	(25°C)	
Lu	Lu(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	Wasser	löslich		löslich		
Mg	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Wasser	712	(25°C)	560	(25°C)	Im Basischen fällt Mg(OH) ₂
Mn	Mn(NO ₃) ₂ ·XH ₂ O	Wasser	1610	(25°C)	773	(25°C)	
Mo	(NH ₄) ₂ MoO ₇	Wasser	430				Heteropolysäuren im Säuren
Nb	NbBr ₅	Wasser	löslich		Zersetzung		
Nd	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Wasser	1520	(25°C)	1000	(25°C)	
Ni	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Wasser	2380		675	(25°C)	
Pd	(NH ₃) ₄ Pd(NO ₃) ₂	Wasser	löslich		lösl. (Tetrammin-)	PdCl ₂ (lösl.)	
Pr	Pr(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	Wasser	1650	(25°C)	961	(25°C)	
Pt	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Wasser	gut löslich		lösl. (Tetrammin-)	PtCl ₂ (unl.)	
Re	CH ₃ O ₃ Re	Wasser	löslich				
Rh	Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	Wasser	löslich		unlöslich		
Ru	Ru(NO)(NO ₃) ₃	Wasser	löslich		unlöslich		
Sb	SbCl ₃	Wasser	9310		987	(25°C)	Amphoterie
Sc	Sc(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	Wasser	1690	(25°C)	löslich		
Sm	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Wasser	1440	(25°C)	938	(25°C)	
Sn	SnCl ₂	Wasser	1780	(10°C)	1780	(10°C)	Amphoterie
Sr	Sr(NO ₃) ₂	Wasser	660		547	(25°C)	
Ta	TaCl ₅	Ethanol	Zersetzung		Zersetzung		
Tb	Tb(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	Wasser	1570	(25°C)	löslich		
Ti	(NH ₄) ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ ·XH ₂ O (X=1)	Wasser	gut löslich		Zersetzung		
Tm	Tm(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=5)	Wasser	2120	(25°C)	löslich		
V	(NH ₄)VO ₃	Wasser	5,2	(15°C)			
W	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	Wasser	löslich				Polywolframate, bessere Löslichkeit im schwach Basischen
Y	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Wasser	1348	(22,5°C)	751	(10°C)	
Yb	Yb(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	Wasser	2390	(25°C)	löslich		
Zn	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Wasser	1200	(25°C)	4080	(25°C)	Amphoterie
Zr	ZrO(NO ₃) ₂ ·XH ₂ O	Wasser	gut löslich		Zersetzung		Im Basischen fällt ZrO ₂ , Heteropolysäuren im stark Säuren

Tabelle F.3: Eingesetzte Vorläuferverbindungen P202G1 – Schmelz-, Siede- und Zersetzungsdaten, sofern Informationen verfügbar; Quellen: Hersteller MSDS, *Handbook of Chemistry and Physics*.^[278]

N	precursor	Reinheit [%]	MP [°C]	Info	BP [°C]	Info	DP [°C]	Info
Ag	AgNO ₃	99,995	212		440		250	(Nitrit, 444)
Al	Al(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=9)	99,999	73,5		150		135	
Au	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	99,99						
Ba	Ba(NO ₃) ₂	99,95	592				600	
Bi	Bi(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=5)	99,999	30		80	(-5H ₂ O)	30	
Ca	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	99,98	39,7	561anhyd	0			dec.
Ce	Ce(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=6-7)	99,99	150		200		200	
Co	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99,999	55	bis 56	100	(-3H ₂ O)	100	ab 50
Cu	Cu(NO ₃) ₂ ·XH ₂ O (X=6)	99,999	26	256anhy	255	subl.	170	> 170
Dy	Dy(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99,9	88,6					
Er	Er(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=5)	99,9	130	-4H ₂ O			130	
Eu	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,9	85				85	
Fe	Fe(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=9)	99,999	47,2				125	
Ga	Ga(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	99,9	110				110	(200, Ga ₂ O ₃)
Gd	Gd(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=6)	99,9	92				92	
Ge	GeCl ₄	99,9999	-49,5		86,55			
Ho	Ho(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99,9						
Hf	HfO(NO ₃) ₂	99,9						
In	In(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	99,99	100	-H ₂ O			100	> 100
Ir	IrCl ₃ ·3H ₂ O	99,9			773		700	
La	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,9	40				126	
Lu	Lu(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	99,9						
Mg	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99,97	89				330	
Mn	Mn(NO ₃) ₂ ·XH ₂ O	99,98	25,8		129,4			
Mo	(NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇		90				90	
Nb	NbBr ₅	99,9	254		361,6			
Nd	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,9						
Ni	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99,9985	56,7		136,7		200	(NiO)
Pd	(NH ₃) ₄ Pd(NO ₃) ₂	99,9						
Pr	Pr(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	99,9						
Pt	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	99,99	262	dec.			262	
Re	CH ₃ O ₃ Re	98						
Rh	Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O	99,9						
Ru	Ru(NO)(NO ₃) ₃							
Sb	SbCl ₃	99,9	73,4					
Sc	Sc(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	99,9	101	(-4H ₂ O)				
Sm	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,9	78					
Sn	SnCl ₂	99	246		623			
Sr	Sr(NO ₃) ₂	99,97	570				600	(Nitrit, 1101)
Ta	TaCl ₅	99,8	216		239,35			
Tb	Tb(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	99,9	893					
Ti	(NH ₄) ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ ·XH ₂ O (X=1)	99,998						
Tm	Tm(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O (X=5)	99,9						
V	NH ₄ VO ₃	99,93	200					200
W	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O	99,999						
Y	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,9	101	(-3H ₂ O)				
Yb	Yb(NO ₃) ₃ ·XH ₂ O	99,9						
Zn	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99,998	36,4		105	(-6H ₂ O)	131	
Zr	ZrO(NO ₃) ₂ ·XH ₂ O	99,9	100				100	

F.2.2.1 Elemente, G2 - G6

An Vorläuferverbindungen mit unklarer Löslichkeit oder unvorteilhaften Eigenschaften im Zuge von Imprägnierung oder Formierung wurde – sofern weiterhin verfügbar – über alle Generationen festgehalten. Einzig das Element Ge (*precursor* GeCl_4 , (1)) in ethanolischer Lösung) konnte nicht weiter eingesetzt werden, da entstehende Polymerisate (potentiell intermediäre Heteropolysäuren, durch Reaktion zu GeO_2 in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit) im Zuge der Lagerung und der Vorlage die weiterführende Verwendung der Vorläuferverbindung verhinderten.

Das Halbmetall Ge wurde, da keine weiteren Ge-*precursor* in einem gegebenen Zeitrahmen zur Verfügung standen, ab Generation G2 durch Cs als einen Vertreter der Alkalimetalle ersetzt, dessen wasserlöslicher Nitrat-*precursor* allen Anforderungen genügte.

F.2.3 Lösungserstellung

F.2.3.1 Lösungen, G1

Tabelle F.4: Exemplarisch: *precursor*-Einwaage, Zusätze und Gehalte der Lösungen für Studie P202G1.

N_i	$m_{\text{precursor}}$		V_{SOLL} [ml]	Lösung	Lösungsgehalt	Zusätze, Abweichungen
	m_{SOLL} [g]	m_{IST} [g]		$m_{\text{IST, H}_2\text{O}}$ [g]	x[%]	
Al	2,3357	2,3417	3,5	1,9976	4,81	inkl. 0,5 ml 2N HNO_3 , inkl. 0,5 ml 65%ige HNO_3
Au	0,4229	0,4150	4,5	4,2302	4,71	
Ba	0,3654	0,3735	4	3,9291	4,91	geringer Bodensatz inkl. 100 μl 2N HNO_3
Ce	0,6694	0,6742	4,5	4,2698	4,83	
Co	1,0668	1,0700	4,5	4,8972	4,81	
Cu	0,8932	0,8616	4	3,5650	4,63	
Dy	0,5182	0,5215	4	3,8324	4,83	
Er	0,5089	0,5057	4	3,7611	4,77	
Fe	1,3889	1,3799	4	3,1329	4,77	
Ga	0,6202	0,6144	3,5	3,2091	4,75	
Gd	0,5511	0,5534	4	3,8953	4,82	
Hf	0,3426		4	4,2220	4,80	
In	0,5332	0,5338	4	3,9540	4,81	Flüssigkeit
La	0,5237	0,5269	3,5	3,2891	4,83	
Mg	1,7723	1,7467	3,5	2,4420	4,73	
Mo	0,3827		4,5	4,6907	4,80	
Ni	0,8324	0,8310	3,5	2,7864	4,79	Flüssigkeit
Pd	0,6061		4,5	4,8375	4,67	
Pr	0,4455	0,4471	4	3,7506	4,82	
Rh	0,4547	0,4556	3	2,8953	4,81	
Ru	0,6024	0,6077	4	3,7735	4,84	
Sb	0,3597	0,3628	4	3,7012	4,84	
Sc	1,4558	1,4659	4,5	3,8888	4,83	inkl. 0,5 ml 32%ige HCL, Lösung über Bodensatz
Sm	0,5675	0,5649	4	3,8172	4,78	
Sn	0,3067	0,3075	4	3,9765	4,81	inkl. 150 μl 32%ige HCL
Tb	0,4789	0,4792	3,5	3,3133	4,80	
Ti	1,1068	1,1080	4	3,5618	4,81	
Pt	0,7618	0,7662	8	7,9875	4,83	
Ag	0,3779	0,3757	5	4,8695	4,77	
Ca	1,4141	1,4124	5	4,1987	4,79	
Eu	0,7749	0,7724	5,5	4,7737	4,78	
Mn	1,0965	1,1195	5	4,3737	4,90	
Nd	0,8023	0,8031	5,5	4,9364	4,80	
Sr	0,5797	0,5777	5	4,7290	4,78	
Tm	0,6051	0,6109	6	5,7401	4,85	
Yb	0,7470	0,7467	7,5	7,2360	4,80	
Zn	1,4193	1,4118	6,5	5,9740	4,77	
Zr	0,7300	0,7260	6	6,0044	4,77	
Bi	0,4457	0,4535	4	3,7700	4,88	inkl. 100 μl 2N HNO_3 inkl. 500 μl 65%ige HNO_3
Ho	0,4492	0,4411	3,5	3,4251	4,71	
Ir	0,3522	0,3560	4	3,7933	4,85	
Lu	0,4456	0,4538	4,5	4,3500	4,89	
Re	0,3533	0,0492	5,5	5,4827	0,67	Löslichkeit unklar, nur in geringer Menge erhältlich
W	0,3408	0,3438	5	4,4915	4,84	
Nb	1,0176	1,0105	4	3,5035	4,77	
Ge	0,4961	0,5007	3,5	Ethanol	4,84	
Ta	0,4276	0,4269	4,5	Ethanol	4,79	vollständig gelöst vollständig gelöst
V	0,4960	0,0627	4,5	4,3972	0,61	
						Lösung über Bodensatz, ca. 0,23%ig

F.2.3.2 Lagerbarkeit der *precursor*-Lösungen

Auch Informationen über Alterungsverhalten und Lagerungseinflüsse sind für die eingesetzten Materialien und Lösungen nur unzureichend verfügbar. Eine Einschätzung ist indes nötig, um – etwa bei Lagerung der *precursor*-Materialien und -Lösungen – eine gleichbleibende Qualität

Tabelle F.5: Klassifizierung der Lagerungsstabilität der *precursor*-Lösungen.

(a) Klassifizierung.				(b) Legende.	
Kat	Zusätze	Maßkolben	Vorlage	Art	
Ag		R2b	R2b	F	Fällung
Al	1,5 ml HNO ₃ (65%ig)			R	Reduktive Fällung
Au			R0b	V	Veränderungen (Farbe,...)
Ba			F0a	Grad	
Bi					
Ca		F2a	F2a	0	bedingt (Trübung)
Ce	0,1 ml HNO ₃ (65%ig)			1	geringfügig
Co				2	deutlich
Cu				3	stark
Dy				Zeitskala	
Er					
Eu				a	bis 1 Tag
Fe				b	bis 2 Wochen
Ga			F1c	c	bis 1 Monat und länger
Gd				Verhalten	
Cs					
Hf	17,2 ml auf 25 ml			ab F2 (F1)	Austausch
Ho				ab R1	Austausch
In	0,5 ml HNO ₃ (65%ig)			ab V2	Austausch
Ir	3,5 ml HCl (32%ig)				
La		F1b	F1b		
Lu					
Mg					
Mn			F/R1b		
Mo	42,6 ml auf 50 ml		F3c		
Nb		F/R3a	F/R3a		
Nd					
Ni					
Pd					
Pr					
Pt		F0b	F1b		
Re	1 ml HCl (32%ig)	F3a	F3a		
Rh					
Ru	0				
Sb					
Sc					
Sm					
Sn	1 ml HCl (32%ig)				
Sr			F3c		
Ta		F0b	F1b		
Tb			F3c		
Ti		F0a	F0a		
Tm		V2b	V2b		
V	Bodensatz	F3a	F3a		
W	Bodensatz	F3a	F3a		
Y		F1c	F1c		
Yb					
Zn					
Zr	100 µl 2N HNO ₃	F0a	F0a		

über die Optimierungsprozedur und entsprechend mehrere Generationen zu gewährleisten.

Für die erste Generation wurden zunächst Lösungsquantitäten im Bereich der minimal benötigten Volumina angesetzt. Der Neuansatz individueller Lösungschargen für alle 49 Lösungen pro Generation war indes unpraktikabel und zeitaufwendig. Für Generation G2 wurde die Lagerungsstabilität der *precursor*-Lösungen bewertet, diese klassifiziert und hieraus eine den Präparationen zugrundegelegte Verwendungsvorschrift abgeleitet, die Lagerungszeiträume und Bedingungen zur Erstellung einer neuen Charge vorgibt (Tabelle F.5).

F.2.4 Preisdaten

Tabelle F.6: Preisklassifizierung der Suchraumelemente.

(a) Klassifizierung				(b) Preisstufen- und Quellen-Legende	
N_i	Wert [\$/kg]	Preisstufe	Quelle	Preisstufe	Stufenkriterium [\$/kg]
Ag	176,14	100	B	1	> 0
Al	2,96	1	D	5	> 5
Au	12 174,44	10000	B ¹	10	> 10
Ba	720,00	500	F ²	100	> 100
Bi	11,19	10	E ³	500	> 500
Ca	426,86	100	F ⁴	1 000	> 1 000
Ce	30,16	10	A	5 000	> 5 000
Co	48,02	10	B	10 000	> 10 000
Cu	2,52	1	B		
Dy	151,50	100	A	Quelle	Literatur
Er	217,26	100	A	A	Ullman, Rhône-Poulenc, 1990
Eu	2 269,53	1000	A	B	Ullman, TM, 1997
Fe	1,25	1	B	C	www.metalprices.com, Cash LME (Accessed 17.05.2006)
Ga	3 067,20	1000	F ⁵	D	www.metalprices.com, Cash NSE (Accessed 17.05.2006)
Gd	157,33	100	A	E	www.metalprices.com (Accessed 17.05.2006)
Cs	1 300,40	1000	F	F	www.alfa-chemcat.de (Accessed 17.05.2006)
Hf	156,87	100	B		
Ho	584,21	500	A		
In	855,00	500	E ³		
Ir	8 084,49	5000	B		
La	26,97	10	A		
Lu	7 960,16	5000	A		
Mg	1,54	1	E ⁷		
Mn	1,46	1	B		
Mo	30,02	10	B ⁸		
Nb	182,97	100	B		
Nd	23,33	10	A		
Ni	6,65	5	B		
Pd	4 773,54	1000	B		
Pr	45,47	10	A		
Pt	12 143,74	10000	B ⁹		
Re	1 460,56	1000	E ¹⁰		
Rh	8 716,35	5000	B		
Ru	1 711,68	1000	B		
Sb	4,28	1	E ¹¹		
Sc	40 127,52	10000	F ¹²		
Sm	202,93	100	A		
Sn	8,85	5	C		
Sr	166,79	100	F ¹³		
Ta	287,37	100	B		
Tb	1 012,89	1000	A		
Ti	30,08	10	B		
Tm	4 111,45	1000	A		
V	19,83	10	A		
W	15,01	10	B		
Y	146,68	100	A		
Yb	261,90	100	A		
Zn	3,49	1	C		
Zr	108,20	100	B		

- ¹Vergleich Quelle E, Cash: 19 544,9\$/kg
²Barium rod, 22 mm (0,9 in) dia, 99+ %: 600 €/kg
³Average 99,99%
⁴Calcium carbonate, 99.5% (metals basis): 258 €/2 kg
⁵Gallium ingot, 99.99% (metals basis): 1 278 €/500 g
⁶Cesium chloride, 99.9% (metals basis): 85,5 €/100 g
⁷Average 99,9%
⁸Vergleich Quelle E, Scrap (Mo 99,7%): 77,16\$/kg
⁹Vergleich Quelle E, Cash: 36 473\$/kg
¹⁰Average Re-Metal (North America)
¹¹Average 99,65%
¹²Scandium(III) oxide, REacton®, 99,9% (REO): 545 €/25 g
¹³Strontium carbonate 99%: 82,5 €/kg

F.3 Geräte

F.3.1 Präparationsgerät

F.3.1.1 Geräteliste: Präparation

Tabelle F.7: Liste der zur Präparation eingesetzten Geräte und Apparaturen.

Bezeichnung	Funktion	Typ	Gerätespezifikation/Hersteller
Schermischer Pipettierrobotik	Korngrößenverteilung	Ultra Turrax T25 basic	IKA Werke
	Roboter	Miniprep60	TECAN GmbH
	Software	Gemini 2.0	TECAN GmbH
	Schläuche	PTFE Tubing mit Anschluss	TECAN GmbH, 20-727723
		PTFE, Tubing mit Anschluss	TECAN GmbH, 20-727925
	Präparationskapillaren	SS, 1/16" AD Tubing, einseitig verengt	Swagelok Company/WFB07
		Ti, AD: 0,95 mm, ID: 0,69 mm, L: 13,2 cm	ACUFIRM (N.m.V)
		Ti, AD: 0,90 mm, ID: 0,60 mm, L: 150 cm	J&J Ethen GmbH
	Kapillar-Halterung	Tubing, SS, 1/16" AD, 30 mm, einseitig abgedreht auf 0,5 mm Wandstärke	Swagelok Company/WFB07
	Kapillar/Halterungs-Fixierung	Epoxidharz, UHU plus, Doppelkammerspritze	UHU GmbH & Co. KG
	Zusätzliche Probenvorlagen	SS, Wanne/SS, Probenhalter, Anschluss 1/8" Tubing	WFB07/Swagelok Company
	Zusätzliche Gefäße	Zentrifugengläser, Schott-Duran®, 24 mm, 100 mm,	Carl Roth GmbH + Co. KG
		Zentrifugengläser, Schott-Duran®, 16 mm, 100 mm,	Carl Roth GmbH + Co. KG
		Reagenzgläser, Schott-Duran®, 12 mm, 100 mm,	Carl Roth GmbH + Co. KG
		0,8-1,0 mm	
	Titerplatten	Rotilabo®-Stopfen aus Naturgummi, 18-24 mm, 30 mm	Carl Roth GmbH + Co. KG
		Rotilabo®-Stopfen aus Silicongummi, 14-18 mm, 30 mm	Carl Roth GmbH + Co. KG
		Rotilabo®-Stopfen aus Silicongummi, 8-12 mm, 20 mm	Carl Roth GmbH + Co. KG
		96 Deepwell Round Bottom Plate, Low Profile, Non Sterile, PP, 1 ml Well	NalgeNunc International
		Deepwell-Platte 1,1 ml PP, unsteril	VWR International Int.
	Monolithhalterung	Verschlussmatte für 1,1 ml Platten, unsteril	VWR International Int.
		Bodenplatte (SS), Gewindeschrauben (SS), Halterahmen (SS), Zwischenlage (Kalrez)	WFB07
	Monolithabdichtung (Unterseite)	Kalrez-Matte, Kinderknete	Degussa AG/Eberhard Faber
Vortexer	Schüttelplatte	Monoshake	Variomag
	MW-Trocknung	Continent MW 800	k.A.
Mikrowelle Formierapparatur	Monolithformierung	SS, angepasste Monolithgeometrie; Tubing, SS, 1/4" AD angeschweißt	WFB07/ML/Swagelok Company
	TIC_F	auf CF-Blindflansch, fest, 304L, Cu-Dichtring	VACOM GmbH
		Heizkabel: HSQ, 42-900, 1 m	Horst GmbH
		Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD	Horst GmbH
		Stecker: Typ K	RS Components GmbH, IEC K
		Controler	Jumo, dTRON 16
	Datenaufzeichnung	Isolierung: Glaswolleplatten	Horst GmbH
		ACA Position Multibatch 2.0 (Formierung)	
	TIR_F		ML(VBA)
		Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD	Horst GmbH
		Stecker: Typ K	RS Components GmbH, IEC K

F.3.1.2 R&I, Formierung

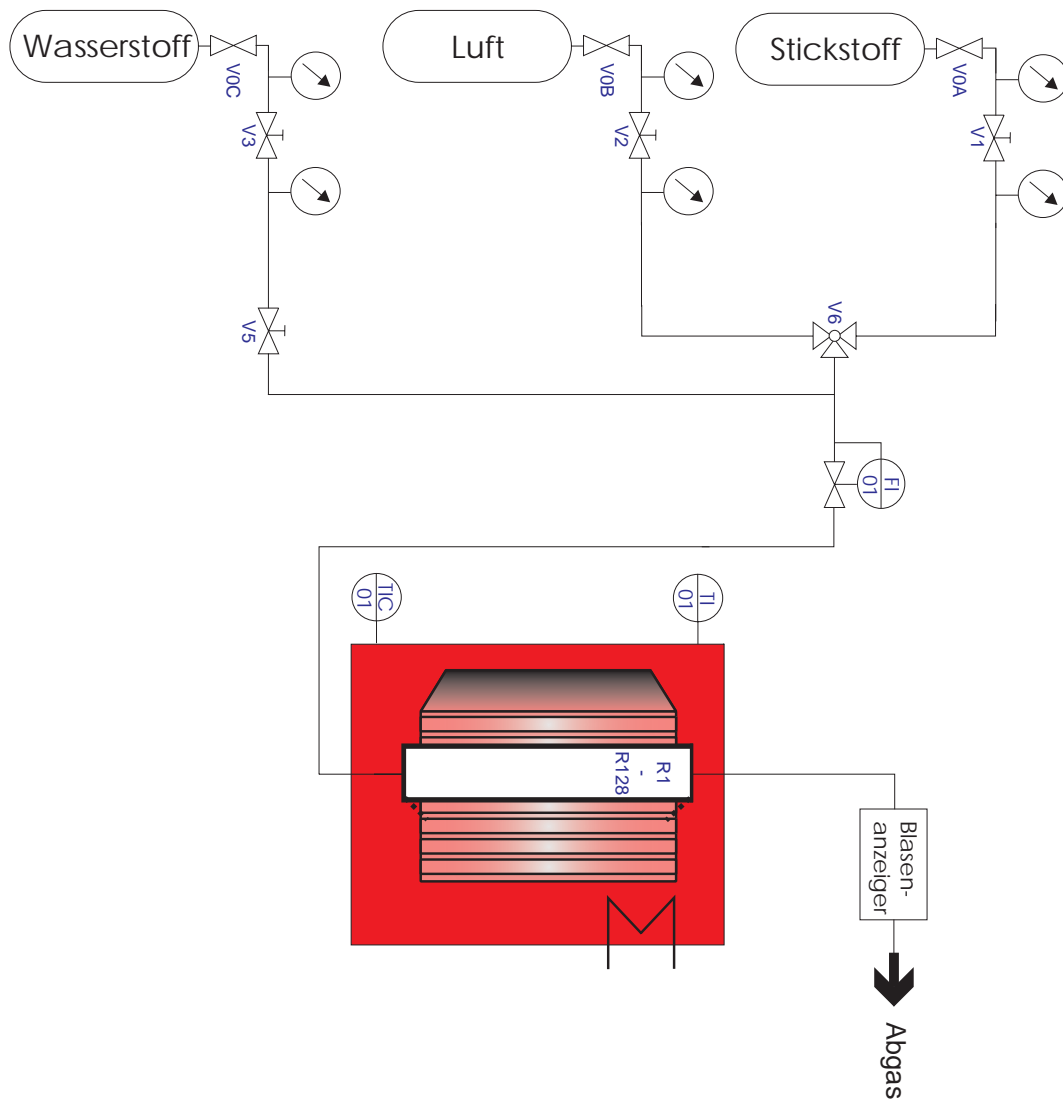


Abbildung F.3: Monolithformierung.

F.3.2 Messstand

F.3.2.1 R&I, Messstand

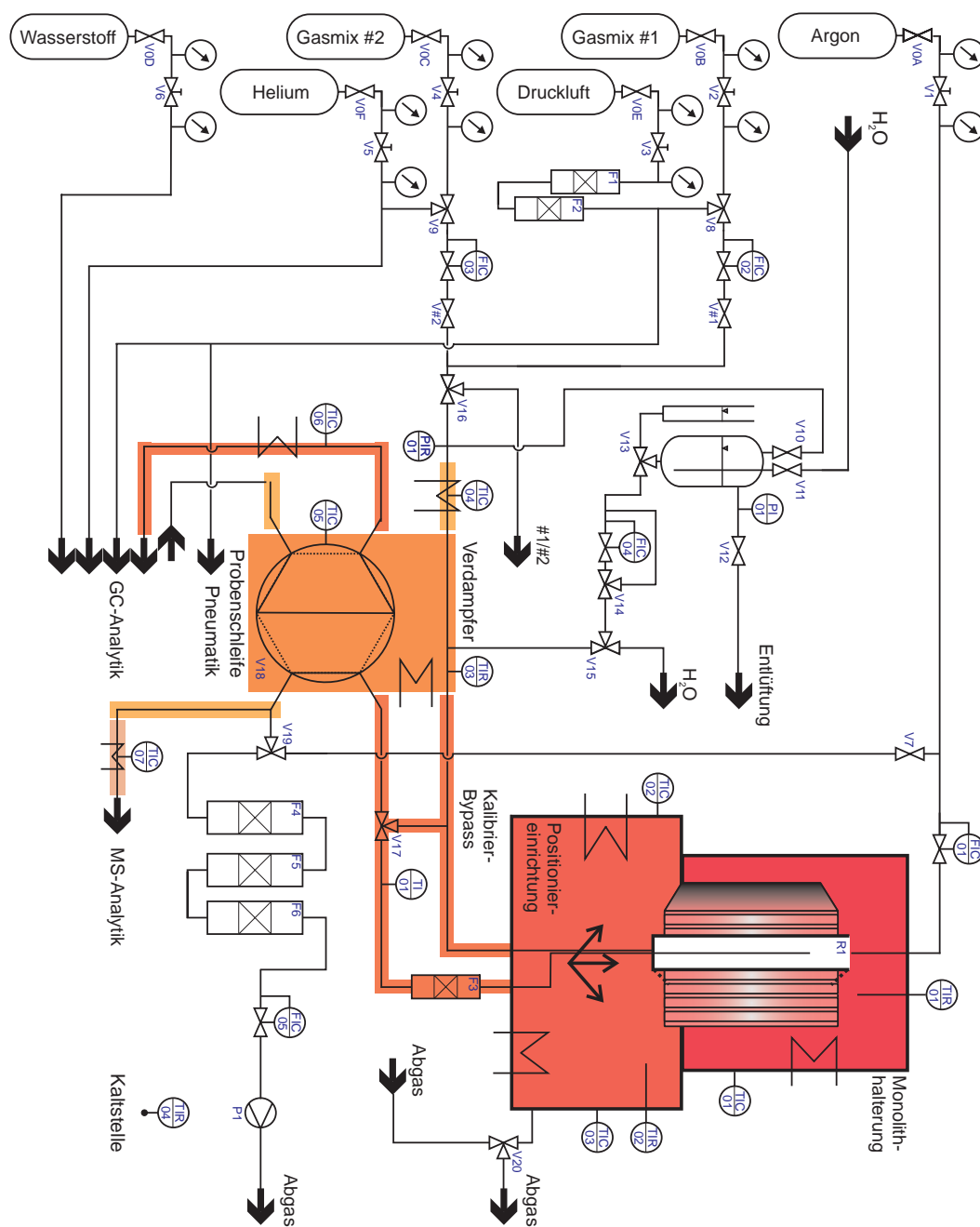


Abbildung F.4: Aufbau der Messapparatur.

Tabelle F.8: R&I-Legende – wichtige Kontrollgrößen über den Messzyklus.

R&I	Regel-Größe	Bezeichnung
FIC01	\dot{V}_{Ar}	Flussrate Argon
FIC02	\dot{V}_{P1}	Flussrate Prüfgas 1
FIC03	\dot{V}_{P2}	Flussrate Prüfgas 2
FIC04	\dot{V}_{H_2O}	Flussrate Wasser
FIC05	\dot{V}_{Saug}	Absaugrate
PI01	p_{H_2O}	Druck Wassertank
PIR01	p_{Feed}	Druck der Gemischzuleitung
TIC01	$T_{Monolith}$	Temperatur der Monolithhalterung
TIC02	T_{Balg}	Temperatur der Positioniereinrichtung (Balg)
TIC03	T_{Kammer}	Temperatur der Positioniereinrichtung (Kammer)
TIC04	$T_{P1/2}$	Temperatur des Prüfgasgemisches (Vorheizung)
TIC05	T_{Vapo}	Temperatur des Verdampferblockes
TIC06	$T_{Feed/GC}$	Temperatur der Zu-/Ableitung der Positioniereinrichtung
TIR01	T_{Argon}	Temperatur des Argonstromes vor Eintritt in Monolith
TIR02	$T_{Positionier}$	Temperatur des Gasraumes unterhalb des Monoliths
TIR03	$T_{H_2O-Leitung}$	Temperatur des Gasraumes unterhalb des Monoliths

F.3.2.2 R&I, Gaschromatograph

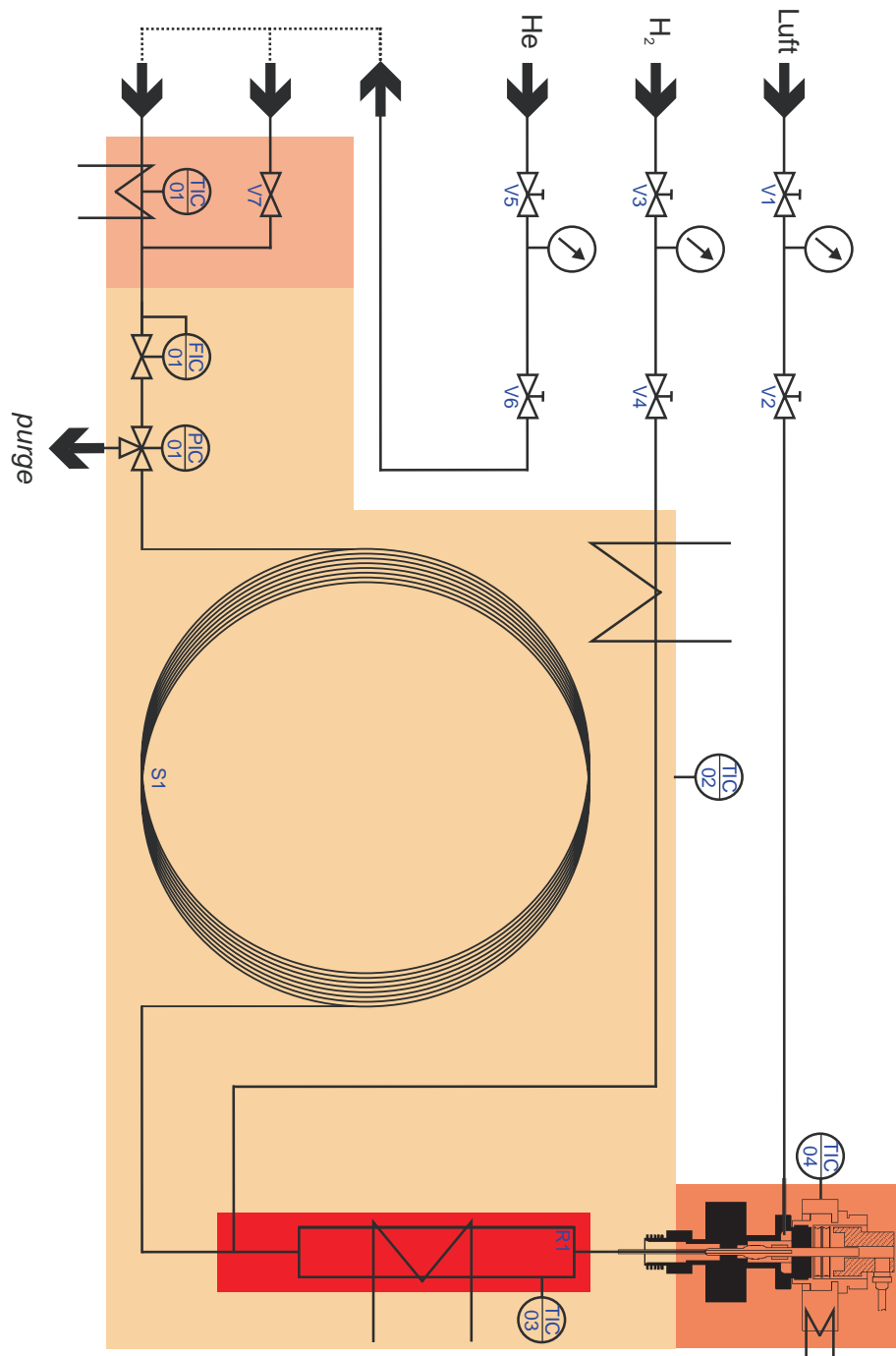


Abbildung F.5: Gaschromatograph.

F.3.2.3 Liste: Komponenten

Tabelle F.9: Liste der für den Messstand eingesetzten Geräte und Apparaturen.

Bezeichnung	Funktion	Typ	Gerätespezifikation/Hersteller
Klimaanlage	Klimaanlage, Splitgerät	CY-12-7HCM, Kühlmittel RC47	Yokohama Electrics
MS	Massenspektrometer, Analytik	QMS Omnistar	Pfeiffer Vacuum Technology AG
	Filament, Emission	Kathodeneinheit, 2 Kathoden Wolfram für QMA 200	Pfeiffer Vacuum Technology AG
	Ansaugkapillare	Standard Anschlusskapillare Omnistar, 2 m	Pfeiffer Vacuum Technology AG
	Temperatur, MS-Ansaugkapillare	Heizkabel: k.A. T-Element: k.A. Controler: k.A.	Omnistar, Pfeiffer Vacuum GmbH Omnistar, Pfeiffer Vacuum GmbH Omnistar, Pfeiffer Vacuum GmbH
GC	Gaschromatograph, Analytik	5890 Series II Plus	Hewlett Packard
	Trennsäule	Kapillare f.s. GS-Q, L: 30 m, 0,53 mm ID, max. 250°C (offenporiges Divinylbenzol-Homopolymer)	J&W Scientific
Methanizer	Detektor	FID	k.A.
	Reaktor	Reaktor: SS, 1/4" AD Tubing, mit 2 x Tubing SS 1/16" AD angeschweißt SS, Verschalung, abnehmbare Hälften	WFB07/Swagelok Company WFB07
	Zuleitungen	Anschluss: SS 1/16" Fitting, SS 1/32"-1/16" Reduction Union, Graphite Capillary Ferrule	VICI Valco Instruments GmbH/k.A.
	Katalysatorschüttung	Glaswolle, Katalysator: 5 Gew.-% Ru/Al ₂ O ₃ , Präparation über iw.	MB/CB
	Produktgasleitung	Leersäule, Reduction-Unit 1/4"-1/16", Graphit Ferrule	k.A./k.A.
	TIC	Heizkabel: HSQ, 42-900, 1 m Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K	Horst GmbH Horst GmbH RS Components GmbH, IEC K
	Integrator	Controler C-R54 Chromatopac	Jumo, dTRON 16 Shimadzu Corporation
		Thermopapier für Shimadzu CR5A ohne Querperforation	MedChrom GmbH
SAD	Positioniereinrichtung, Screening	SAMPLE ROBOT SR 50.20C	AMTEC GmbH
	Zuleitungen	Make-up-Adapter, length 1,5", 1/16"-1/32" SS 1,00 mm through bore Ferrule, 1/16", SS Union 1/16"-1/16", SS Tubing, 1/16" AD, SS	VICI Valco Instruments GmbH/ZF1-10 VICI Valco Instruments GmbH Swagelok Company
	Ableitungen	Ti-Kanüle, 0,75 mm AD, 0,49 mm ID, L: 12 cm Ferrule 1/32", Polyimide Valcon Union 1/32"-1/32", SS 0,5mm through bore Ferrule, 1/32", 303SS	ACUFIRM VICI Valco Instruments GmbH/ZF.5V-5 VICI Valco Instruments GmbH/ZU.5L VICI Valco Instruments GmbH/ZF.5-10
		1/32" AD tubing, 0,020" ID, 3 m	VICI Valco Instruments GmbH/TSS.520
		PTFE, 1 mm, 1/16" ID, 5 mm AD	WFB07
		SS, Haltefeder, 5 mm ID, L: 1 cm	WFB07
	Halterung	Klammer, SS, angefertigt Hohlstab, temperaturstabile Keramik	WFB07 AMTEC GmbH
		CCD	XC-ES50
	Kamerasystem	SAMPLE ROBOT 2.0	AMTEC GmbH
	Software, Positionierung	ACA Position Multibatch 2.0	ML(VBA)
	Software, Datenaufnahme, Ventilsteuerung	SS, angepasste Monolithgeometrie; Tubing, SS, 1/4" AD angeschweißt	WFB07/Swagelok Company
	Monolithhalterung	auf CF-Blindflansch, fest, 304L, Cu-Dichtring SS, Haltefedern, Positionierahmen und Halteleisten mit Einlass, Schrauben Glaswolleplatten	VACOM GmbH WFB07 Horst GmbH
		Spezialanfertigungen zur Anlagengeometrie	Horst GmbH
		GIB	Horst GmbH
	Isolierungen		
	Temperaturstabiles Klebeband		

F.3.2.4 Geräteliste: Positioniereinrichtung

Tabelle F.10: Liste der für den Messstand eingesetzten Bauteile A – Filter, Massendurchflussregler, Druckregler.

Bezeichnung	Funktion	Typ	Gerätespezifikation/Hersteller
F1	Filter, Druckluft	Filter, 100 ml Molsieb 5 Å	WFB07 Merck KGaA
F2	Filter, Druckluft	In-Line-Filter, SS, 15 Micron	Swagelok Company, F-Series
F3	Filter, Produktgas	In-Line-Filter, SS, 15 Micron	Swagelok Company, F-Series
F4	Filter, Abgas	Filter, 500 ml Molsieb 5 Å,	WFB07 Merck KGaA
F5	Filter, Abgas	Filter, 100 ml Glaswollematten, 450°C	WFB07 Horst GmbH
F6	Filter, Abgas	In-Line-Filter, SS, 15 Micron	Swagelok Company, F-Series
FIC_01	Volumenstrom, Ar	MFC 1500 mln/min N ₂ , 25 bara/20 bara, 20°C	BRONKHORST, HI-TEC, EL-FLOW, F-201C-FAC-11-V
FIC_02	Volumenstrom, Prüfgas #1 (CO, ...)	Controler MFC 500 mln/min N ₂ , 5 bara/2,5 bara, 20°C	BRONKHORST, HI-TEC BRONKHORST, HI-TEC, EL-FLOW, F-201C-FA-11-V
FIC_03	Volumenstrom, Prüfgas #2 (NO, ...)	Controler MFC 500 mln/min N ₂ , 5 bara/2,5 bara, 20°C	BRONKHORST, HI-TEC BRONKHORST, HI-TEC, EL-FLOW, F-201C-FA-11-V
FIC_04	Volumenstrom, Wasser	Controler MFC 5 g/h H ₂ O, 2 bara/1 bara, 20°C	BRONKHORST, HI-TEC BRONKHORST, HI-TEC, µ-FLOW, C2-ICA-91-P
FIC_05	Volumenstrom, Probennahme #1 Volumenstrom, Probennahme #2	Controler MFC 500 mln/min N ₂ , 5 bara/2,5 bara, 20°C MFC 500 mln/min N ₂ , 5 bara/2,5 bara, 20°C	BRONKHORST, HI-TEC BRONKHORST, HI-TEC, EL-FLOW, F-201C-FA-11-V BRONKHORST, HI-TEC, EL-FLOW, F-201CV-500-AAD-11-V
PI_01	Druck, Wasserbehälter	Controler Analog, 1 bara/10 bara	BRONKHORST, HI-TEC k.A.
PIR_01	Druck, Feedgas	PIR, 0/2,5 bar, 0/5 V/3-Lei	Druck & Temperatur Leitenberger, Typ 331

Tabelle F.11: Liste der für den Messstand eingesetzten Bauteile B – Temperaturregler.

Bezeichnung	Funktion	Typ	Gerätespezifikation/Hersteller
TI_01	Temperatur, Produktgasleitung	Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K	Horst GmbH RS Components GmbH IEC
TIC_01	Temperatur, Monolithhalterung	Heizkabel: HSS, 450°C, 4m Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K Controler	Horst GmbH Horst GmbH RS Components GmbH IEC K Jumo, dTRON 16
TIC_02	Temperatur, Balg	Heizkerzen: k.A. Element: k.A. Stecker: k.A. Controler	Amtec GmbH Amtec GmbH Amtec GmbH RD 3551
TIC_03	Temperatur, Kammer	Heizkerzen: k.A. Element: k.A. Stecker: k.A. Controler	Amtec GmbH Amtec GmbH Amtec GmbH RD 3551
TIC_04	Temperatur, Feedgas	Heizband: HBS, 450°C, 1 m Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K Controler	Horst GmbH Horst GmbH RS Components GmbH IEC K Jumo, dTRON 16
TIC_05	Temperatur, Verdampfer	Heizpatronen, 6,5 mm ; 40 mm lang; 125 Watt Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K Controler	HS Heizelemente GmbH Horst GmbH RS Components GmbH IEC K West 3810
TIC_06	Temperatur, Produktgas	Heizband: HBS, 450°C, 1m Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K Controler	Horst GmbH Horst GmbH RS Components GmbH IEC Jumo, dTRON 16
TIR_01	Temperatur, Monolithgasraum	Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K	Horst GmbH RS Components GmbH IEC
TIR_02	Temperatur, Kammergasraum	Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K	Horst GmbH RS Components GmbH IEC
TIR_03	Temperatur, Verdampferleitung	Element: NiCr-Ni (K), 1000°C, 1,0 AD Stecker: Typ K	Horst GmbH RS Components GmbH IEC
TIR_04	Temperatur, Kaltstelle	Element: k.A. Stecker: k.A.	Amtec GmbH Amtec GmbH

Tabelle F.12: Liste der für den Messstand eingesetzten Bauteile C – Leitungssystem.

Bezeichnung	Funktion	Typ	Gerätespezifikation/Hersteller
Rohrleitungen	Grundaufbau	Tubing & Fittings, SS, 1/16" AD Tubing & Fittings, SS, 1/8" AD	Swagelok Company Swagelok Company
	Probenschleife	Tubing, SS, 1/16" AD, Silonite Coated, Fittings SS	ML
	GC-Zuleitungen	Tubing, SS, 1/16" AD, Silonite Coated , Fittings SS	ML
	Messkapillare	Tubing, Ti, AD: 0,75 mm, ID: 0,49 mm, L: 12 cm	ACUFIRM
	Messgasdosierung, Kapillarführung	make-up adapter, SS, 1/16" to 1/32", 1,0 mm bore, 1,5"	WFB07, VICI Valco Instruments GmbH, FSMUAS1.5L
	Produktgasleitung, Kammer	Tubing, SS, 1/32"; Fittings SS, 1/32" und 1/16" AD	VICI Valco Instruments GmbH
	Spülgas-, Kalibrier, Luft/Ar-Zuleitung	Tubing, PTFE, 1/16" oder 1/8" AD	Swagelok Company

Tabelle F.13: Liste der für den Messstand eingesetzten Bauteile D – Ventile.

Bezeichnung	Funktion	Typ	Gerätespezifikation/Hersteller
V#1	Absperrhahn, Prüfgas #1	2-Wege-Hahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GS2
V#2	Absperrhahn, Prüfgas #2	2-Wege-Hahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GS2
VOA	Hauptahn, Ar	Hauptahn 303, Argon	Messer C&W GmbH, EE61
VOB	Hauptahn, #1	Hauptahn, Druckgasflasche, 40 L	AirLiquide, siehe Gase
VOC	Hauptahn, Luft	Hauptahn 303, Luft	Messer C&W GmbH, EM61
VOD	Hauptahn, #2	Hauptahn, Druckgasflasche, 40 L	AirLiquide, siehe Gase
VOE	Hauptahn, He	Hauptahn 303, Helium	Messer C&W GmbH, EE61
VOF	Hauptahn, H ₂	Hauptahn 303, Wasserstoff	Messer C&W GmbH, EE61
V1	Druckminderer, Ar	Druckminderer, P1 40 bar, P2 10 bar	Messer C&W GmbH, EE61
V2	Druckminderer, #1	Flaschendruckminderer, 200 bar/15 bar	AirLiquide, siehe Gase
V3	Druckminderer, Luft	Druckminderer, P1 40 bar, P2 10 bar	Messer C&W GmbH, EM61
V4	Druckminderer, #2	Flaschendruckminderer, 200 bar/15 bar	AirLiquide, siehe Gase
V5	Druckminderer, He	Druckminderer, P1 40 bar, P2 10 bar	Messer C&W GmbH, EE61
V6	Druckminderer, H ₂	Druckminderer, P1 40 bar, P2 10 bar	Messer C&W GmbH, EE61
V7	Absperrhahn, Ar-Spülgas	2-Wege-Hahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GS2
V8	2-3-Wege-Hahn, Prüfgas #1/Luft	Umschalthahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS2
V9	2-3-Wege-Hahn, Prüfgas #2/Helium	Umschalthahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS2
V10	Absperrhahn, Tankvordruck	2-Wege-Hahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GS2
V11	Absperrhahn, Wasserbefüllung	2-Wege-Hahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GS2
V12	Absperrhahn, Wassertankbelüftung	2-Wege-Hahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GS2
V13	2-3-Wege-Hahn, H ₂ O, Füllstandsanzeige/Dosierung	Umschalthahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS2
V14	2-3-Wege-Hahn, H ₂ O, Spülen/Dosierung	Umschalthahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS2
V15	2-3-Wege-Hahn, H ₂ O, Kalibrierung/Dosieren	Umschalthahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS2
V16	2-3-Wege-Hahn, Mix, Kalibrierung/Dosieren	Umschalthahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS2
V17	2-3-Wege-Hahn, Mix Kalibrierung, direkt/via Reaktor	Umschalthahn, SS, 1/16", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS1
V18	4-6-Wege-Ventil, Probenschleife, Laden/Injektion	6-port-valve, N60-SS, 1/16" fittings, 0,75 mm ports, 330°C max, 300 psi gas Pneumatik: standard air actuator, 60°, standoff 2" Controler: Digital Valve Interface	VICI Valco Instruments GmbH, C6UW VICI Valco Instruments GmbH, A2 VICI Valco Instruments GmbH, DVI-220
V19	2-3-Wege-Hahn, Probenahme/Spülen	Umschalthahn, SS, 1/8", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS2
V20	2-3-Wege-Hahn, Abgas, von Kammer/Kalibrierung	Umschalthahn, SS, 1/4", Küken	Swagelok Company, SS-41GXS4

F.4 Datenaufnahme, Dokumentation der Messzyklen

F.4.1 Positioniereinrichtung

F.4.1.1 Steuerungssoftware, AMTEC SampleRobot 2.0

Abbildung F.6 zeigt die Benutzeroberfläche der Steuerungssoftware AMTEC SampleRobot 2.0. Zur Durchführung einer Messung sind die benötigten geometrischen Daten des Wabenkörpers sowie die Messsequenz der zu untersuchenden Kanäle zu hinterlegen.

Über Eingabe von Anzahl, Abstand und Radius der Kanäle wird die individuelle Geometrie der Kanalmatrix vorgegeben (Layoutdatei *.srl*, Abbildung F.6b). Über die Einrichtung anhand zweier Referenzpositionen wird die Lage der Matrix relativ zur Positionierrobotik zugewiesen (Abbildung F.6c). So lassen sich geringfügige individuelle Streckungen, Stauchungen und Krümmungen des Wabenkörpers korrigieren, um eine Beeinträchtigung der Messqualität durch herstellungsbedingte Abweichungen zu vermeiden.

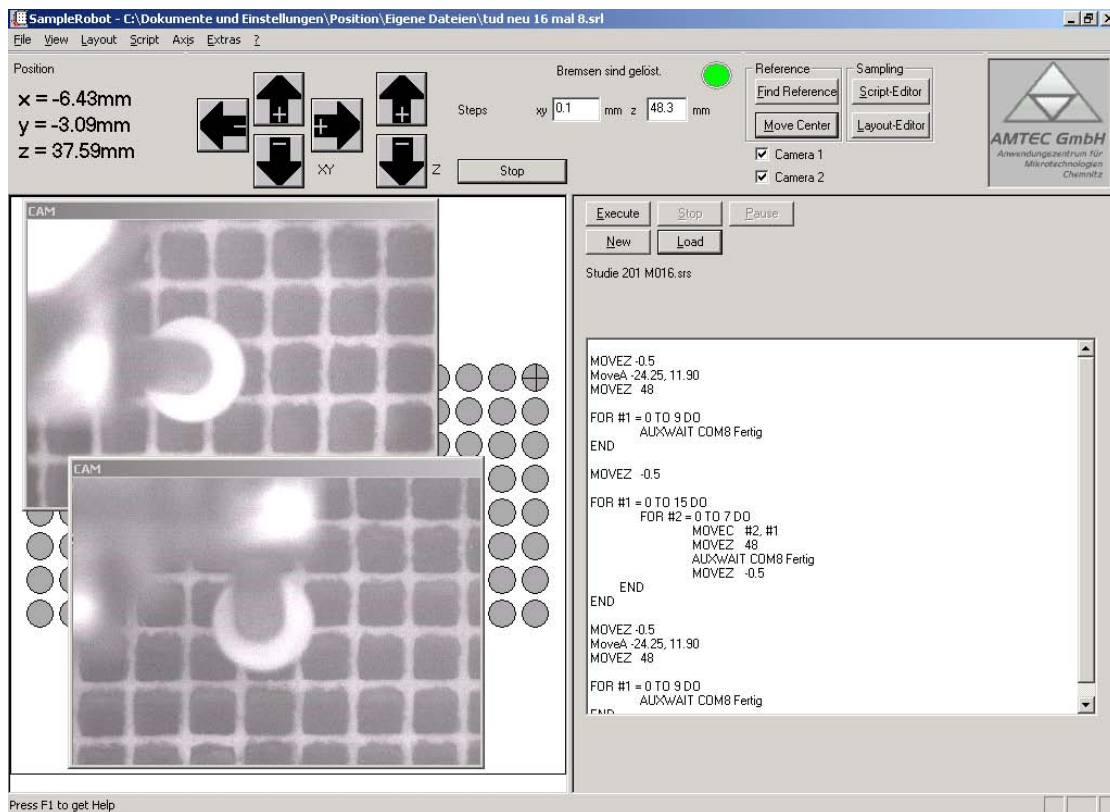
Unter Verwendung des angepassten Layouts erfolgt die Ausführung einer Ansteuerungsvorschrift (Positionierskript *.srs*; Abbildung F.6a, rechts), die das Einfahren, Halten, Ausfahren und den Positionswechsel des SAD von Kanal 1 bis 128 über die Matrix koordiniert. Position und Bewegung der Kapillare können über eine Positionsanzeige und das Kamerasystem mitverfolgt werden (Abbildung F.6a, links).

F.4.1.2 Datenaufnahme, ACA Position 2.0

Die Benutzeroberfläche der PC-Software ACA Position (Multibatch) 2.0 (*Position*) zur Koordination von Positioniersoftware, Injektionsventil (GC-Analytik) und Datenaufnahme ist in Abbildung F.7 gezeigt.

Neben dem Kontrollschema (Abbildung F.7a) bietet sie eine Visualisierung der Prozessvariablen im laufenden Betrieb (Abbildung F.7b).

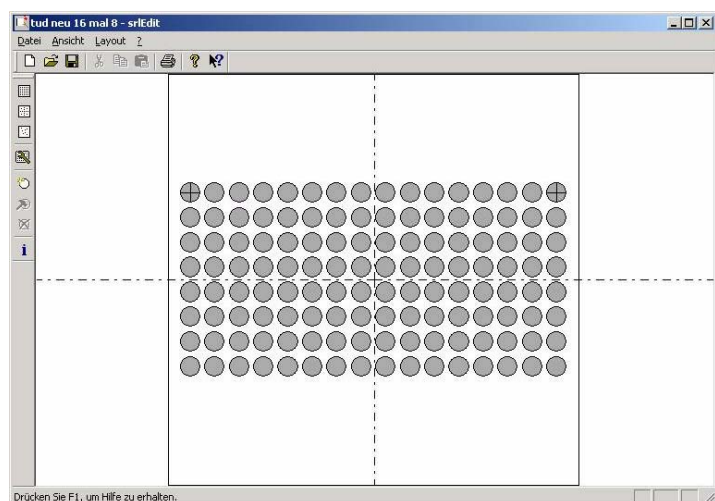
Abbildung F.7c zeigt darüber hinaus die Eingabemaske der Ventilsteuerung, über welche durch Vorgabe von Loadzeit und Injektzeit der Zeitrahmen zur Beladung der Probenschleife mit Produktgas und die Aufgabadauer des Probenschleifenvolumens auf die GC-Säule definiert werden.



(a) CCD-Bilder, Monolithlayout und Positionierskript zur Steuerung und Überwachung des Messzyklus.

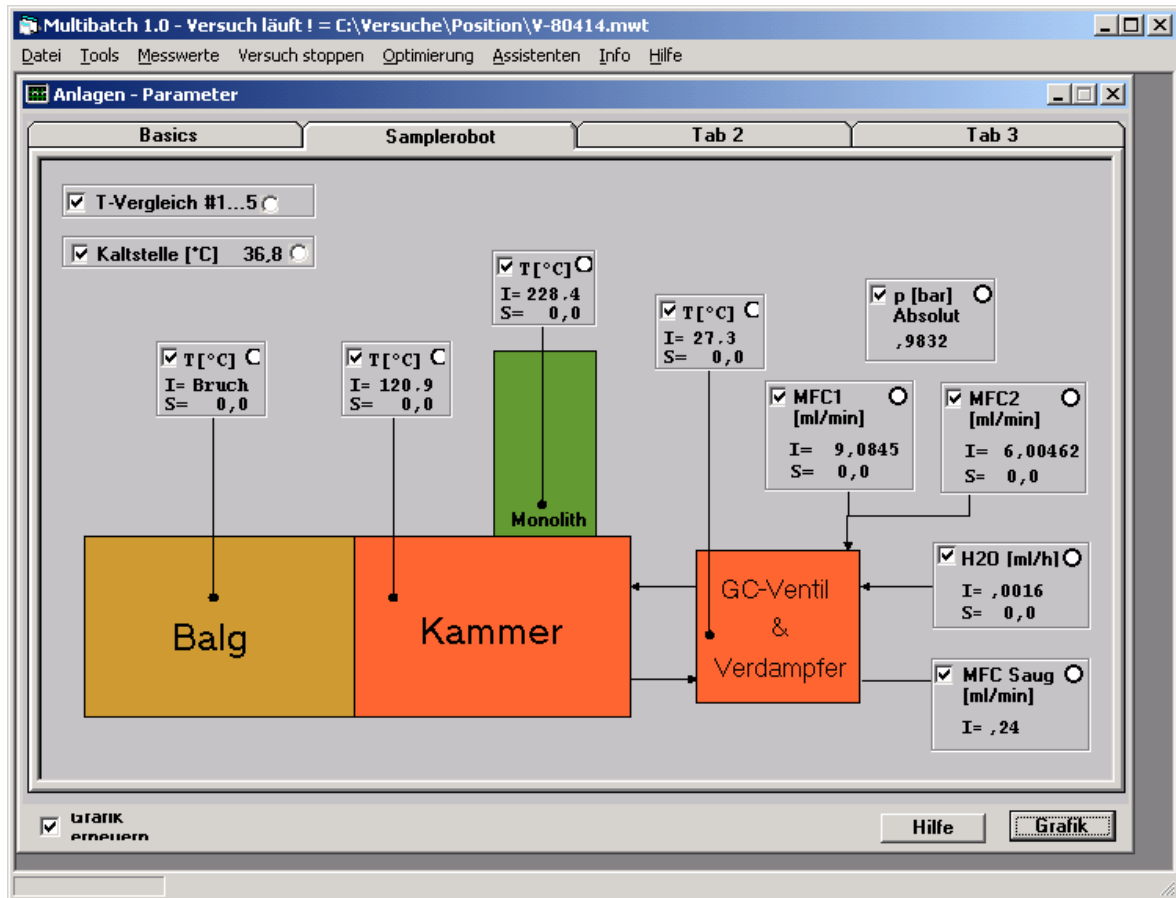


(b) Vorgabe der Monolithgeometrie.

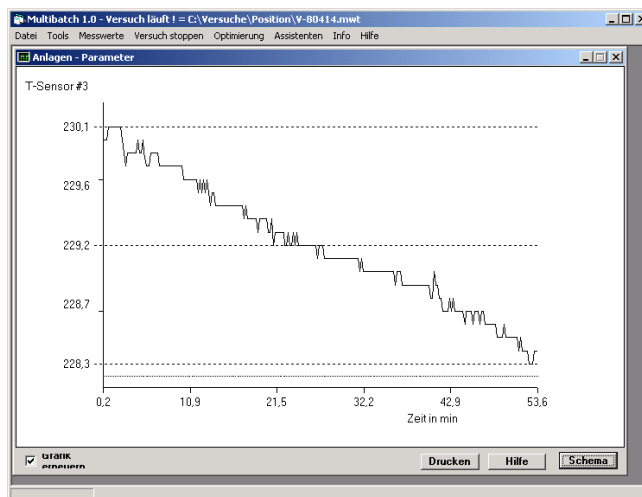


(c) Vorgabe der Kanalanordnung mit Referenzpositionen.

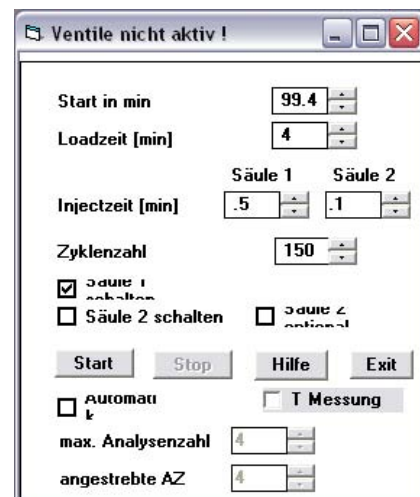
Abbildung F.6: Steuerungssoftware AMTEC SampleRobot 2.0 zur Steuerung des SAD.



(a) Kontrollschema der Prozessvariablen.



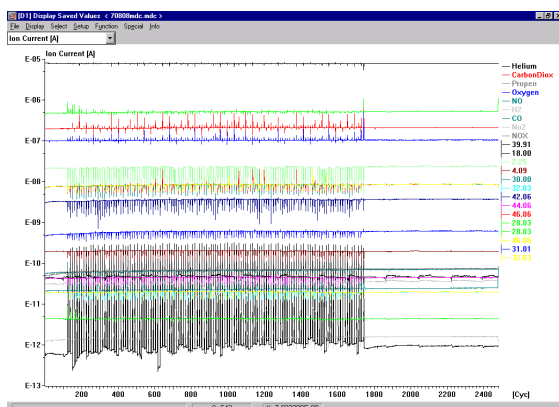
(b) Visualisierung der Prozessvariablen.



(c) Steuerung des Ventils zur Befüllung der Probenschleife.

Abbildung F.7: Steuerungssoftware ACA Position (Multibatch) 2.0 zur Datenaufnahme und Ventilschaltung.

F.4.2 Massenspektrometrie



(a) Visualisierung über einen Messzyklus.

#	Component	Conc.	Mass
0	CarbonDiox	11.8384%	
1	Helium	81.2666%	
2	Oxygen	5.7648%	
3	Propen	445.75ppm	
4	H2	129.86ppm	
5	NO	296.91ppm	
6	CO	391.39ppm	
7	NO2	7.5000ppm	
8	NOX	296.91ppm	
9			

(b) Zu betrachtende Massen.

#	Comp.	Mass	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	Helium	2	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0
1	CarbonDiox	0	0	0	0	0	0.6536	0	0	0	0	0
2	Propen	0	0	0	0	7869	0	0	0	0	0	0
3	Oxygen	0	0	0	0.4473	0	0	0	0	0	0	0
4	NO	0	0	1.863E+04	0	0	0	0	0	0	0	0
5	H2	7.71E+04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	CO	0	0	0	0	0	0	2.204E+06	0	0	0	0
7	NO2	0	0	0	0	0	0	0	2E+05	0	0	0
8	NOX	0	0	0	0	0	0	0	0	1300	0	0
9												

(c) Kalibrierfaktoren.

Abbildung F.8: Kalibrierung des Massenspektrometers – Rekalibrierung, Analytikeinstellung #6.

Das verwendete Massenspektrometer ist starken zeitabhängigen Drifts der kalibrierten Einstellungen unterworfen. Auf eine gerätespezifisch erforderliche, jedoch zeitaufwendige Kalibrierung vor jedem Messzyklus wird angesichts der nur qualitativen Nutzung verzichtet. Abbildung F.8 zeigt exemplarisch die Einstellungen der Rekalibrierung zur Messeinstellung „Analytikeinstellung #6“.

F.5 Messeinstellungen

F.5.1 Temperatureinstellung, Monolithreaktor

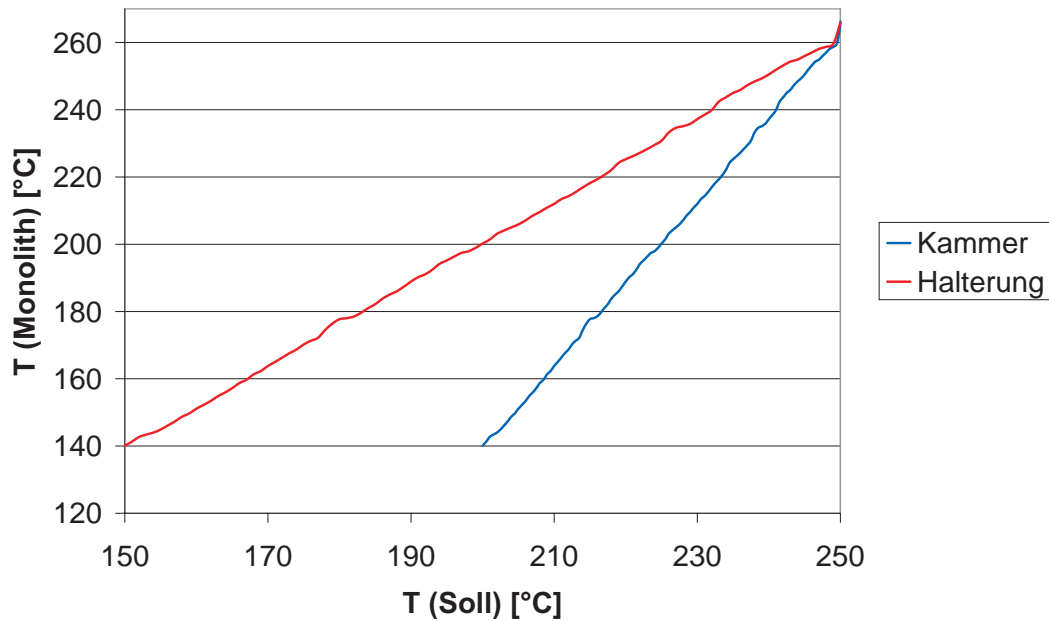


Abbildung F.9: Einstellung der Monolithtemperatur via Halterungs- und Kammerbeheizung der Positioniereinrichtung.

Gemäß Abbildung F.9 erfolgt eine Einstellung der Monolithtemperatur synergistisch über die Vorgaben von Halterungstemperatur (TIC01) und Kammertemperatur (TIC02).

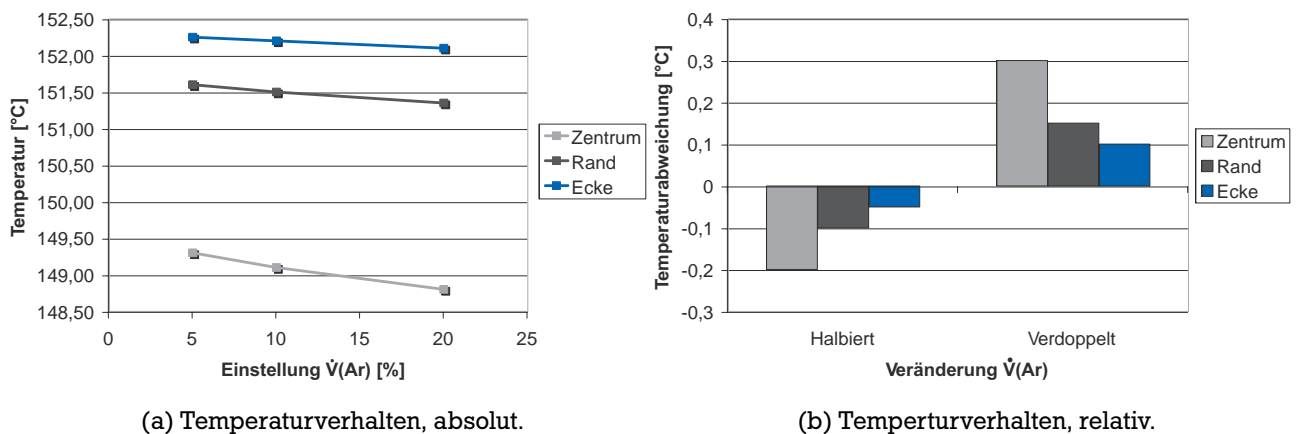
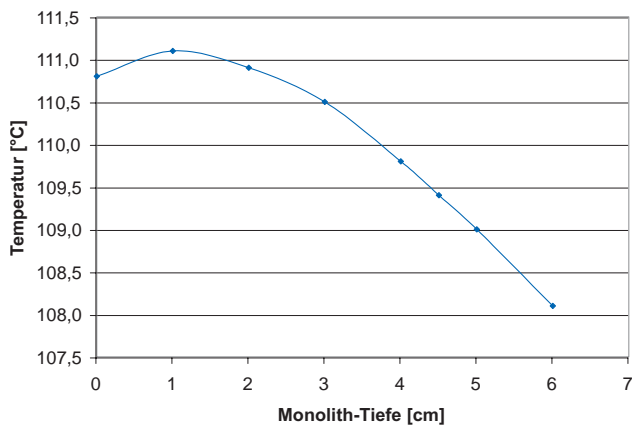


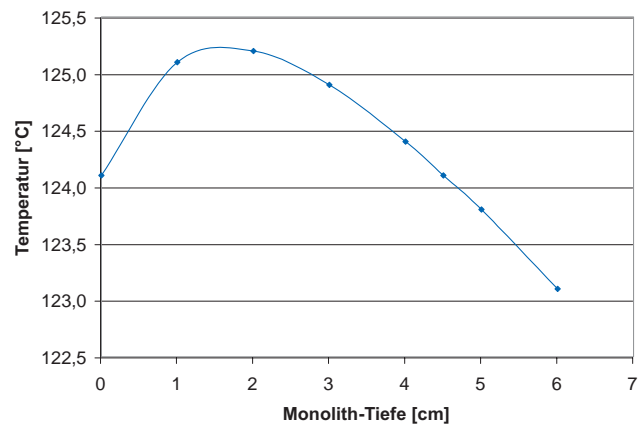
Abbildung F.10: Korrelation der Temperaturänderung bei Variation von \dot{V}_{Ar} , Monolith 020, 150°C, für Kanäle an Rand, Ecke und im Zentrum des Monolithen, Messtiefe 8 mm.

Um den Einfluss des Ar-Volumenstroms \dot{V}_{Ar} (FIC01) auf das Temperaturprofil des Monolithen zu untersuchen, wurde die Temperatur des aus dem Monolithen austretenden Gases (Messtiefe 8 mm) unter Variation der Fließgeschwindigkeit beobachtet. Als Ergebnis zeigt Abbil-

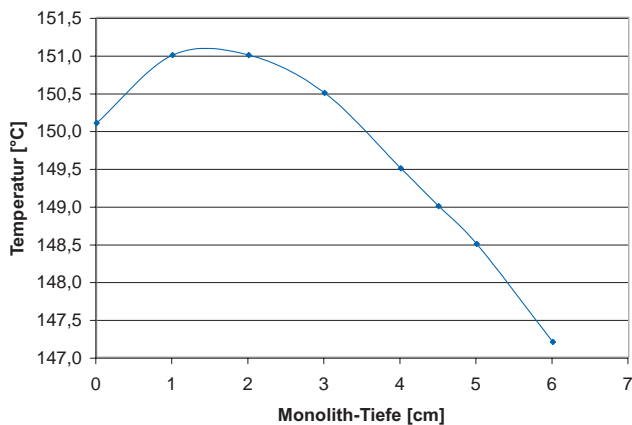
dung F.10, wie die Differenzen zwischen Rand- und Zentrumskanälen durch Reduktion des Ar-Volumenstroms kompensiert werden können.



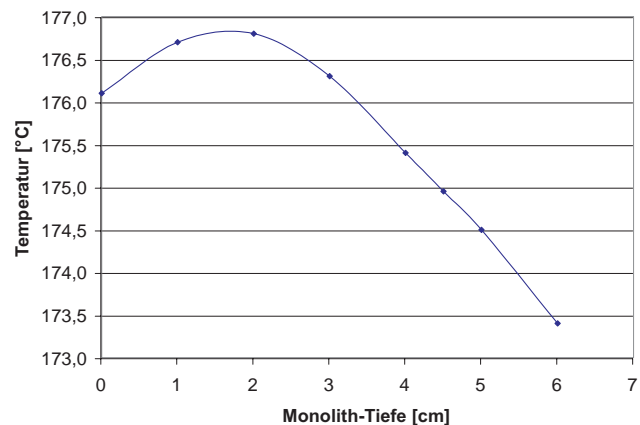
(a) Argonstrom, 110°C.



(b) Argonstrom, 125°C.



(c) Argonstrom, 150°C.



(d) Argonstrom, 175°C.

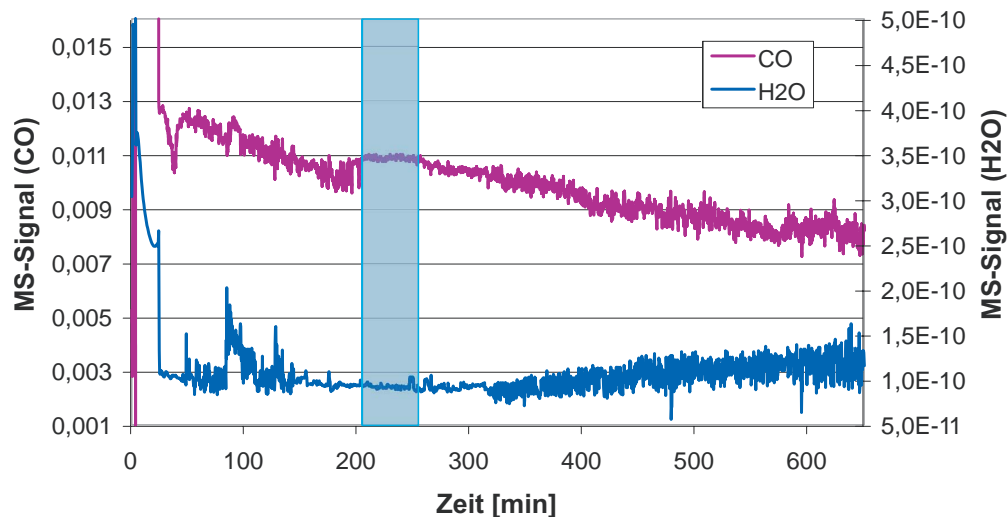
Abbildung F.11: Temperaturprofile entlang eines zentralen Kanals unter Variation der Temperaturvorgabe.

Abbildung F.11 zeigt das Verhalten der Temperaturprofile bei Variation der Messtemperatur. Unabhängig der Temperaturvorgabe zeigen alle Profile einen insgesamt ähnlichen Verlauf, welcher ein Temperatur-Maximum bei 1-2 cm der Monolithtiefe beschreibt und schließlich hin zum oberen Kanalende (6 cm Monolithtiefe und mehr) um ca. 1°C/cm absinkt. Im Durchschnitt über die Kapillarlänge ($T_{Average}$) liegen alle somit in der Größenordnung des Temperatursollwertes mit einer absoluten Abweichung um circa $\pm 2^\circ\text{C}$.

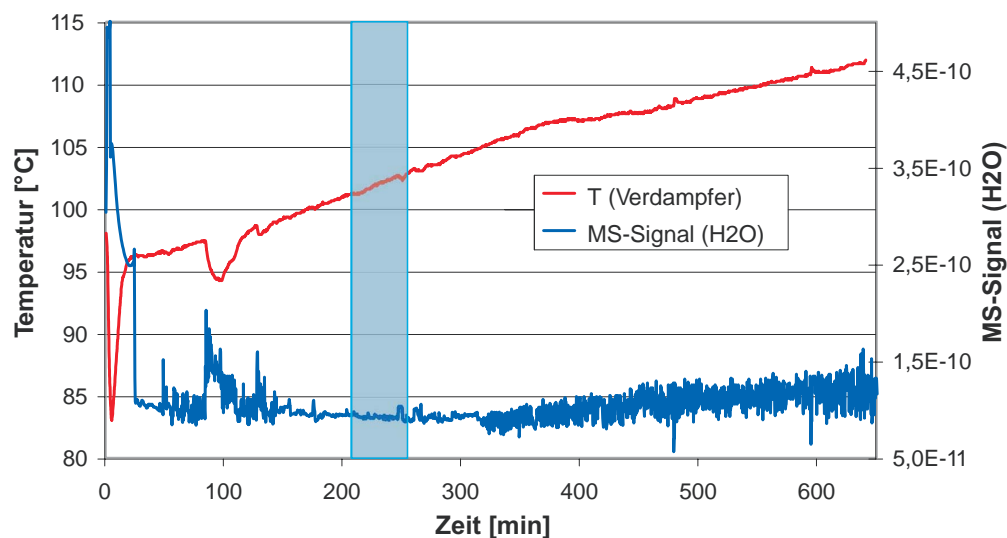
F.5.2 Temperatureinstellung, Verdampfer

Abbildung F.12 zeigt die Bedeutung der Realisierung einer konstanten Wasserkonzentration im Feedgas für den Screeningbetrieb auf. Nur bei konstanter Wasserkonzentration werden auch konstante Konzentrationen der kritischen Komponenten (insbesondere des Kohlenmonoxids) erreicht. Neben dem einwandfreien Zustand des Dosiersystems (Entfernung von Schwebstoff-

fen und Luftblasen aus dem Leitungssystem) ist dies von der Temperatur abhängig, bei welcher das Wasser in den Eduktstrom verdampft wird. Durch Einstellen einer Temperaturrampe am Verdampferblock und zeitgleicher Beobachtung der Eduktkonzentrationen innerhalb eines unpräparierten Monolithkanals (via MS-Analytik) konnten die in Abbildung F.12 aufgeführten Korrelationen ermittelt werden.



(a) Korrelation von CO-Konzentration und H₂O-Konzentration.



(b) Korrelation von H₂O-Konzentration und Verdampfungstemperatur.

Abbildung F.12: Korrelation von CO-Konzentration, H₂O-Konzentration und Verdampfungstemperatur, stabiles Betriebsfenster von 100°C bis 103°C.

Ein stabiles Temperaturfenster besteht bei einer Verdampfungstemperatur (TIR04) von 100°C bis 103°C, welches einer Soll-Einstellung (TIC05) von 112°C bis 115°C entspricht. Eine Standard-Einstellung von 114°C führt zu stabilen Wasserkonzentrationen unabhängig der Messtemperatur.

F.5.3 Gaschromatographie

Tabelle F.14: Exemplarische Dokumentation der GC-Einrichtung und vorgenommener Einstellungen.

Datum:						
Kommentar:						
Säule	L [m]	ID [mm]	J&W	GS-Q	30	0,54
Dokumentation		Beispiel				
Bezeichnung	Größe	Dimension	Einstellung	Wert	Einstellung	Wert
			Soll	Soll	Ist	Ist
Ofentemperatur	T_oven	[°C]	n	60	n	60
Initial Temperatur	T_init	[°C]	n	60	n	60
Final Temperatur	T_final	[°C]	n	147	n	147
Injektor A Temperatur	T_injA	[°C]	n	200	n	200
Column A	V_colA	[ml/min]	n	22	n	22
Column A Diameter	d_colA	[mm]	n	0,54	n	0,54
Column A Length	L_colA	[m]	n	30	n	30
Split	V_split	[ml/min]	n	64	n	64
Split Ratio		[-]	n	2,7/1	n	2,7/1
EPP A	p_eppa		n	93	n	93
EPP A Constant Flow		[-]	n	On	n	On
EPP A Gas		[-]	n	He [1]	n	He [1]
EPP A VacComp		[-]	n	Off	n	Off
EPP E	p_eppe		n	110	n	110
Methanizer-Temperatur	T_meth	[°C]	n	480	n	480
Inlet Purge A		[-]	n	On	n	On
Detektor A		[-]	n	On	n	On
Detektor A Temperatur	T_detA	[°C]	n	150	n	150
FID-Air		[ml/min]	n	Wheel	n	1000
FID-Wasserstoff		[ml/min]	n	Wheel	n	100
Aux Gas		[ml/min]	n	Off	n	0
Signal 1 Range		[-]	n	6	n	6
Signal 1 Zero		[-]	n	10	n	10
Signal 1 Attenuation		[-]	n	4	n	4

F.5.4 Massenspektrometrie

F.5.4.1 MS-Einstellungen

Tabelle F.15: Exemplarische Dokumentation der MS-Einrichtung und vorgenommener Einstellungen.

Datum:						
Kommentar:						
Dokumentation	Größe	Dimension	Beispiel	Wert	Einstellung	Wert
Bezeichnung			Einstellung	Soll	Ist	Ist
Kalibration						testmix2
Zuletzt						05.06.2005
Filament #1 Nr.		[-]	n	1	n	1
Filament #2 Nr.		[-]	n	1	n	1
SEM		[-]	n	ON	n	ON
Emission		[-]	n	ON	n	ON
SEM-Voltage		[V]	n	1400	n	1400
Schlauch Temperatur	T_ms	[°C]	n	150	n	150
Druck-Messzelle, Schwelle	p_msz	[bar]	n	<10-6	n	<10-6
Speicherskript		.mcp	n	n	n	testmix2

F.5.4.2 Aussagekraft der MS-Daten

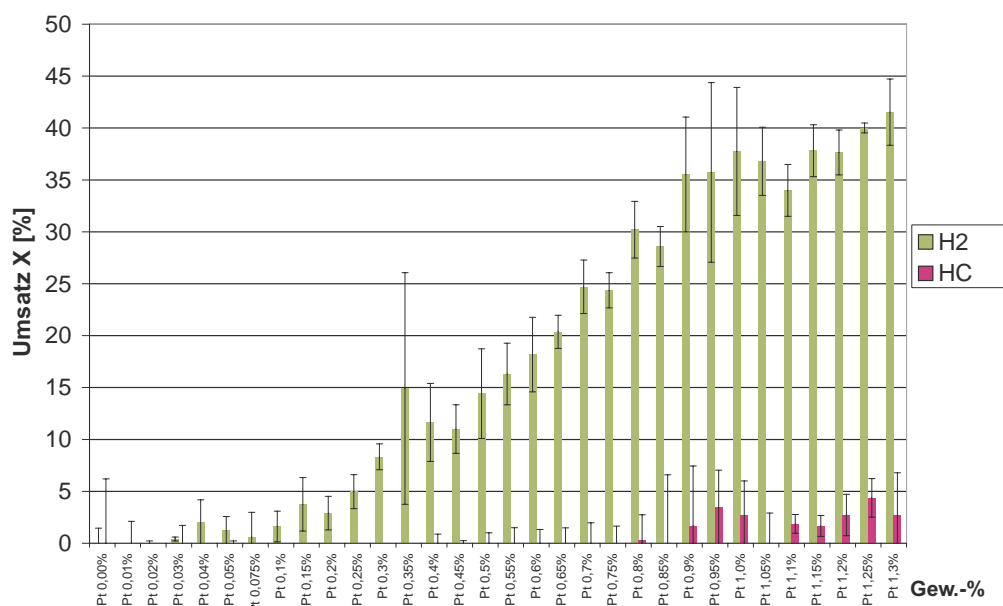


Abbildung F.13: Detektion des Wasserstoff- und Propen-Umsatzes mittels QMS, Monolith 021, V-501, 150°C.

Die mit steigendem Platingehalt einhergehende Umsatzsteigerung beziehungsweise der hierbei deutlich zu erkennende Trend machte die Katalysatorbibliothek in Monolith 021 (vergleiche Abschnitt 5.7) zu einem idealen Testsystem.

Es diene im Folgenden zur Evaluierung, inwiefern Screeningdaten über die Umsetzung von CO und Propen zusätzlich zur gaschromatographischen Auswertung auch über das ausschließ-

lich zur Kontrolle eingesetzte Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) erhalten werden können. Zudem sollte anhand des Screenings des Systems 021 untersucht werden, ob das QMS Informationen über die potentielle Umsetzung weiterer Komponenten des Feedgases liefern kann.

Aus den vom QMS aufgezeichneten Daten zu V-501 (ASCII) wurden über ein geeignetes VB-Skript die dem Produktgasstrom aus den jeweiligen Monolithkanälen zugehörigen Konzentrationsdaten für Ar, CO, CO₂, H₂, H₂O, He, N₂ und NO ausgelesen.

Abbildung F.13 zeigt das hieraus resultierende, analog den GC-Daten ausgewertete, Umsatz-Diagramm für Propen und Wasserstoff. Für beide Komponenten zeigt sich der zuvor angesprochene Trend eines steigenden Umsatzes mit steigendem Pt-Gehalt. Wenn auch die Propen-Umsätze quantitativ nicht mit den über die GC-Daten erhaltenen Ergebnissen übereinstimmen, so können die QMS-Daten für Propen zumindest als Kontrolldaten dienen. Wie exakt die QMS-Daten die zuvor ermittelten Trends wiedergeben zeigt ein Vergleich der H₂-Umsätze mit den via GC erhaltenen Ergebnissen des Versuchs V-501 (Abbildung F.14). Eine tendenzielle Wasserstoffumsetzung kann somit in folgenden Studien ergänzend den Umsätzen für CO und Propen angefügt werden.

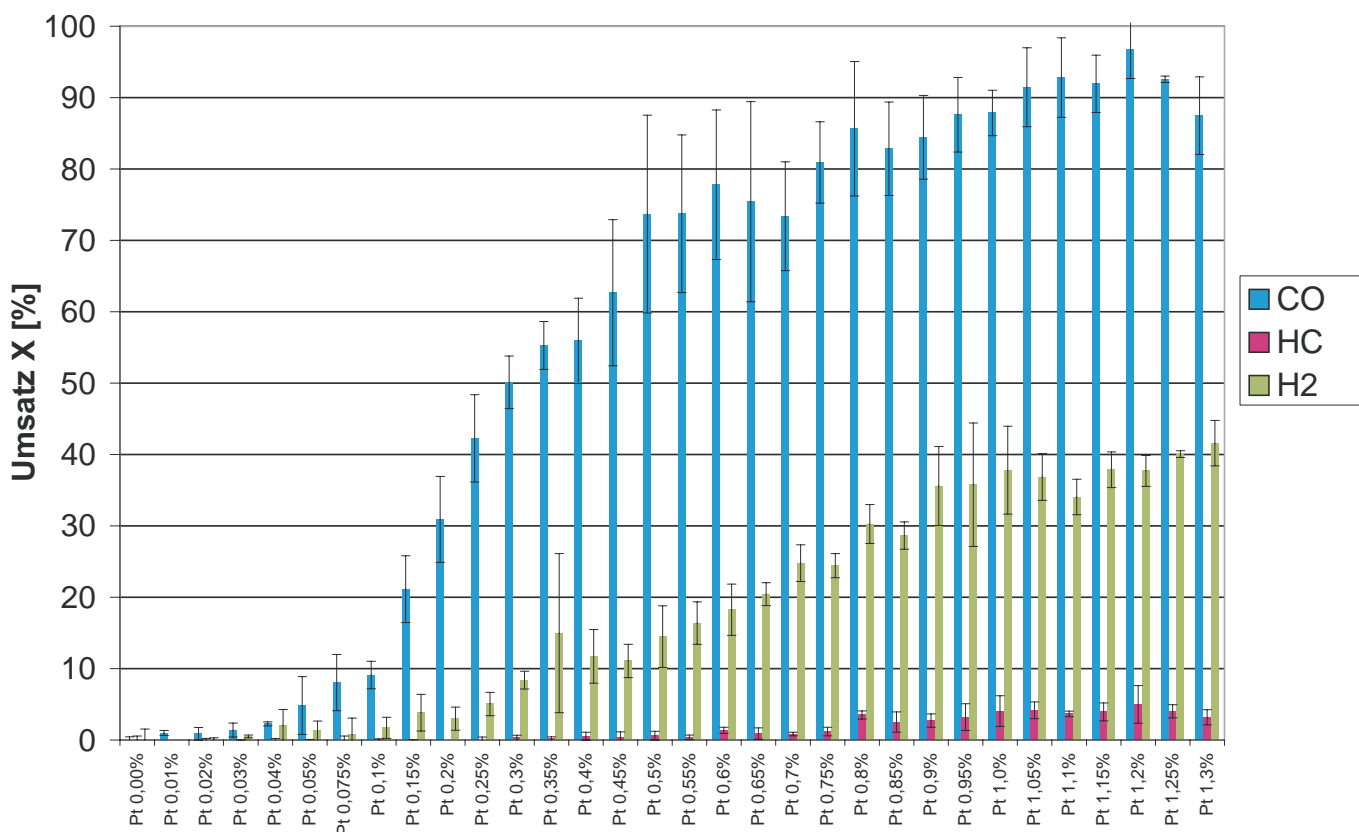


Abbildung F.14: Vergleich des Trends im Umsatz für CO, Propen (Detektion: GC) und Wasserstoff (Detektion: QMS) mit steigendem Pt-Gehalt, Monolith 021, V-501, 150°C.

Für die Komponenten CO, NO, O₂ und Wasser konnten keine vergleichbaren eindeutigen/signifikanten Trends mittels des QMS ermittelt werden, wie aus Abbildung F.15 und F.16 zu erkennen ist. Es finden hier einerseits keine signifikanten Änderungen im detektierten Konzentrationsbereich statt, zum anderen kommt es zur Überlagerung von Spektren, die keine Aussage über Konzentrationsänderungen erlauben.

Abbildung F.17 zeigt allerdings die Möglichkeit einer weiteren Qualitätsbewertung über die mit dem QMS detektierten Komponenten N₂, He und CO₂ im Vergleich zur derzeit über Gaschromatographie ermittelten CO₂-Konzentration.

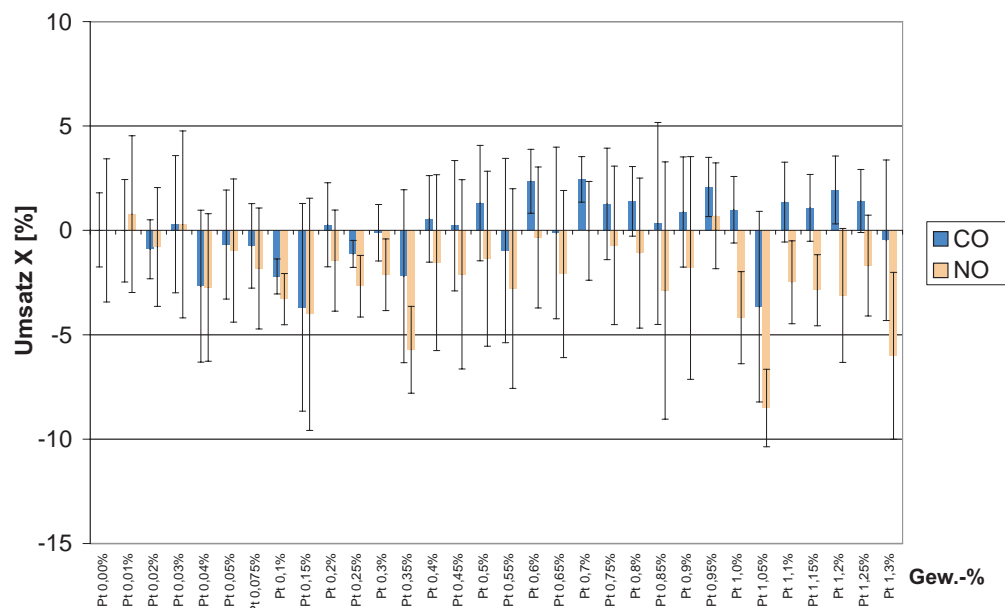


Abbildung F.15: Detektion einer CO- und NO-Umsetzung mittels QMS, Monolith 021, V-501, 150°C.

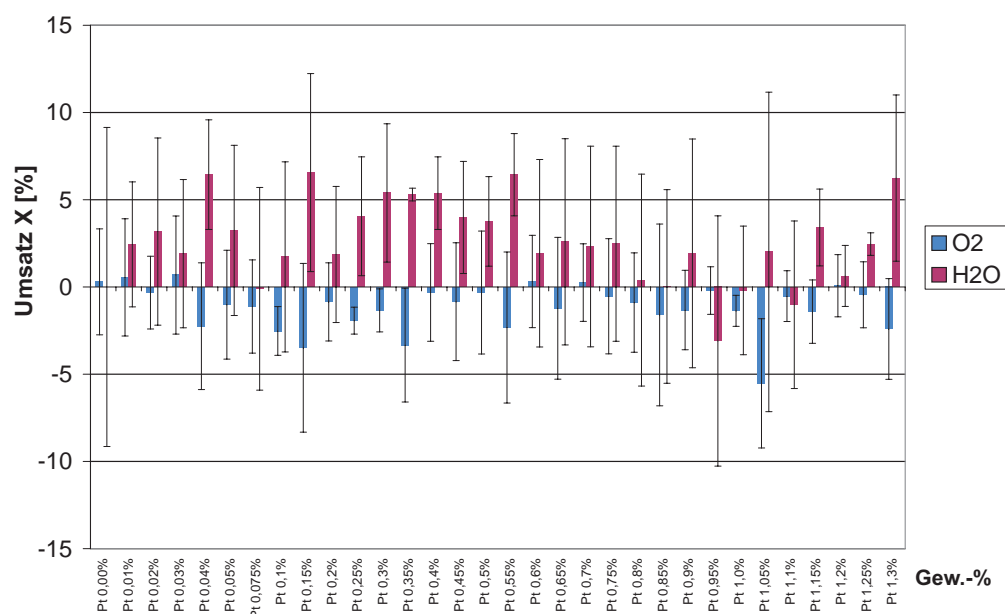
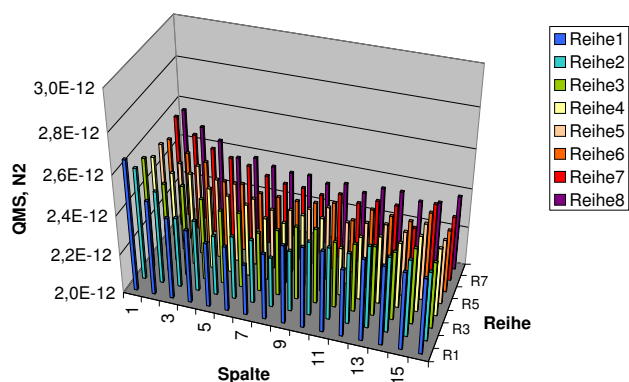
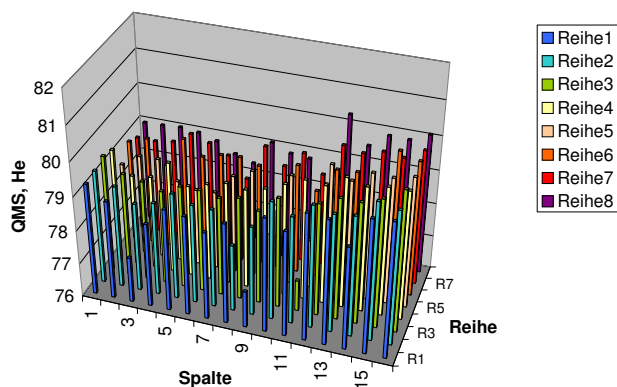


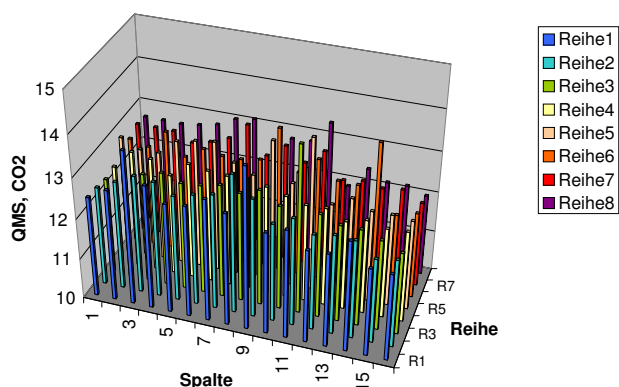
Abbildung F.16: Detektion einer O₂- und H₂O-Umsetzung mittels QMS, Monolith 021, V-501, 150°C.



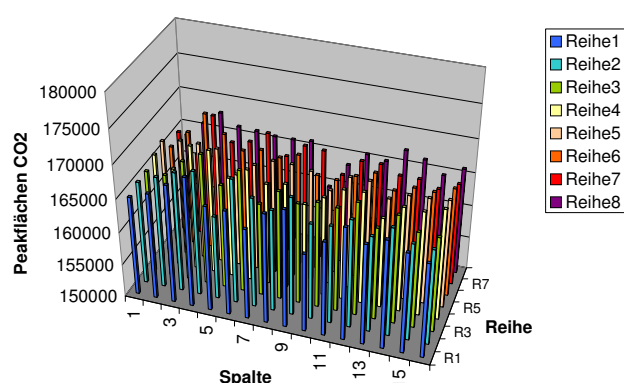
(a) Kanalabhängige N_2 -Konzentration (QMS).



(b) Kanalabhängige He-Konzentration (QMS).



(c) Kanalabhängige CO_2 -Konzentration (QMS).



(d) Kanalabhängige CO_2 -Konzentration (GC).

Abbildung F.17: Qualitätsbewertung via Detektion von N_2 , He und CO_2 (QMS) im Vergleich mit über Gaschromatographie ermittelten CO_2 -Daten, Monolith 021, V-501, 150°C.

Im Zuge einer Rekalibrierung des MS konnten indes eindeutige Massensignale für NO und NO_2 identifiziert werden, aus deren Differenz sich ebenfalls Trends zur Veränderung der NO-Konzentration ermitteln lassen. Es kann jedoch nichts über die Art einer erfolgten Umsetzung ausgesagt werden. Ein Beispiel für die resultierenden Aussagen gibt Abbildung F.18.

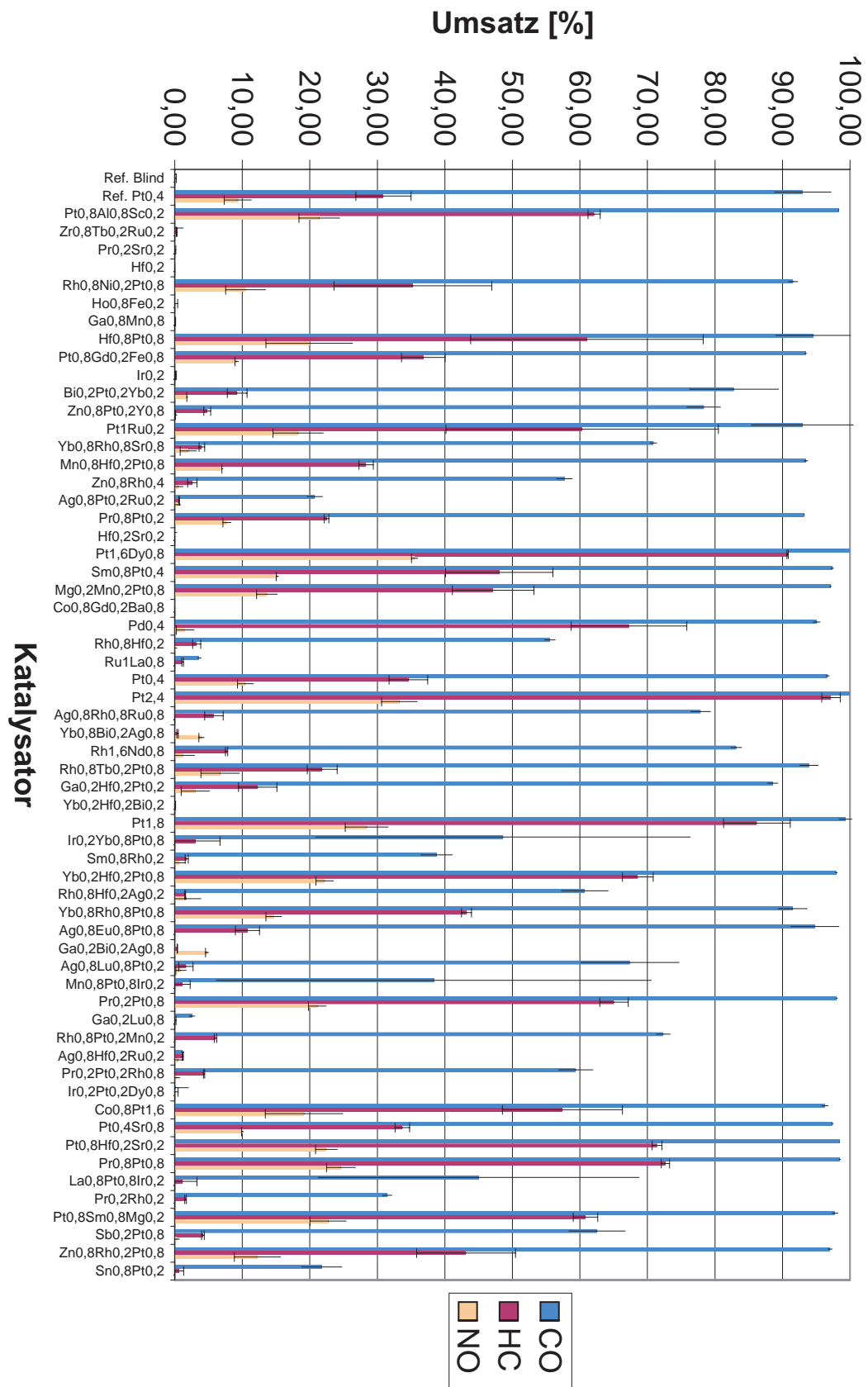


Abbildung F.18: Exemplarische Trends der NO-Konzentration/Umsetzung auf Basis von MS-Informationen, Bibliothek P205G4S1T230 M64.

F.5.5 Dokumentation, Standardbedingungen und Veränderungen

Tabelle F.16: Exemplarische Dokumentation der vorgenommenen Messeinstellungen.

Änderung

Datum:

Kommentar:

				Input Soll #2	Wert Soll	Input Ist	Wert Ist
Einstellung	Nr.						
Positioniereinrichtung							
Allgemein	Bezeichnung	Größe	Dimension				
Volumenstrom, Ar	FIC_01	V_Ar	[l/h]	5 [%]	9,5	5 [%]	9,5
Volumenstrom, Prüfgas #1 (CO, ...)	FIC_02	V_Prüfgas-#1	[ml/min]	15,1 [%]	90,5	15,1 [%]	data+offset
Volumenstrom, Prüfgas #2 (NO, ...)	FIC_03	V_Prüfgas-#2	[ml/min]	6,0 [%]	60,8	6,1 [%]	data+offset
Volumenstrom, Wasser	FIC_04	V_H2O	[ml/h]	40 [%]	0,8	40 [%]	data+offset
Volumenstrom, Probennahme	FIC_05	V_Analytik	[ml/min]	10 [%]	102	9,8 [%]	data+offset
Letzte Überprüfung:						38773	
Temperatur, Feedgas	TIC_04	T_Gas-Feed	[°C]	n	70	n	93
Temperatur, Produktgas	TIC_06	T_Mixfeed/GC-Feed	[°C]	n	50	n	50
Temperatur, Produktgasleitung	TI_01	T_gasleit	[°C]	n	n	n	61,6
Temperatur, Verdampfer	TIC_05	T_Vaporisator	[°C]	n	113	n	113
Temperatur, Verdampferleitung	TIR_04	T_Vapleitung	[°C]	n	n	n	data
Temperatur, MS-Ansaugkapillare	TIC_07	T_MS	[°C]	n	150	n	150
Druck, Feedgas	PIR_01	p_mix	[bar]	n	n	n	data
Druck, Wasserbehälter	PI_01	p_H2O-Vordruck	[bar]	n	n	n	1097
Positioniereinrichtung							
Einstellung T1	Bezeichnung	Größe	Dimension	150			
Temperatur, Monolithhalterung	TIC_01	T_Monolithkopf	[°C]	n	155	n	156
Temperatur, Monolithgasraum	TIR_01	T_Monolithkopf	[°C]	n	n	n	data
Temperatur, Balg	TIC_02	T_Balg	[°C]	n	195	n	196
Temperatur, Kammer	TIC_03	T_Kammer	[°C]	n	195	n	195
Temperatur, Kammergasraum	TIR_03	T_Innerkammer	[°C]	n	n	n	data
Temperatur, Kaltstelle	TIR_04	T_Kaltstelle	[°C]	n	n	n	data
Positioniereinrichtung							
Einstellung T2	Bezeichnung	Größe	Dimension	230			
Temperatur, Monolithhalterung	TIC_01	T_Monolithkopf	[°C]	n	225	n	225
Temperatur, Monolithgasraum	TIR_01	T_Monolithkopf	[°C]	n	n	n	data
Temperatur, Balg	TIC_02	T_Balg	[°C]	n	235	n	196
Temperatur, Kammer	TIC_03	T_Kammer	[°C]	n	235	n	195
Temperatur, Kammergasraum	TIR_03	T_Innerkammer	[°C]	n	n	n	data
Temperatur, Kaltstelle	TIR_04	T_Kaltstelle	[°C]	n	n	n	data
Positionierskripte							
Allgemein	Bezeichnung	Größe	Dimension				
Layoutskript			*.srl	n	n	n	tud 16 mal 8
Messskript			*.srs	n	n	n	studie 201 m 016
Säulen-Nr.			[-]	n	1	n	1
Loadzeit			[min]	n	4	n	4
Injektzeit			[min]	n	0,5	n	0,5

G Darstellung der Softwareumgebung des realisierten Optimierungsverfahrens

Sequenz der MS-Excel[™]-basierten Skripte
mit VBA[™]-Unterstützung.

G.1 Übersicht: Ansicht der Benutzeroberfläche und Parametereingabe

Nachfolgend sind die Eingabemasken der einzelnen Programmabschnitte (vergleiche Abschnitt 6.10.1) zur Durchführung des GA (von der Bewertung der Ergebnisse einer Generation bis zur Ausgabe der Präparationsvorschrift für die Folgegeneration) dargestellt. Über die hierüber vorzugebenden Parameter erfolgt die Kontrolle des Optimierungsverfahrens.

Für Selektionsoperatoren werden zudem innerhalb von Abschnitt G.4 zusätzliche Funktionen beschrieben, die anwendbar, aber nicht Gegenstand des eingesetzten Verfahrens waren.

G.2 A - Bewertung und Zusammenstellung

Merging

Korrektur

Zum Start der Zusammenfügung der Bibliotheken machen Sie bitte folgende Angaben:

8	Anzahl zur Verfügung stehender Bibliotheken (Bereich: 1 bis 600)
60	Anzahl Individuen pro Bibliothek (Bereich: N)
49	Anzahl einer Bibliothek zugundeliegender Elemente (Bereich: N)
3	Anzahl möglicher Gehalte (Bereich: N)

Zur Ermittlung der Bewertungsstufen für CO-Umsatz, Propen-Umsatz und Preis

CO	Propen		
400	650	95	Schwelle 5 (Umsatzverhältnis zur Referenz)
200	500	65	Schwelle 4 (Umsatzverhältnis zur Referenz)
100	350	35	Schwelle 3 (Umsatzverhältnis zur Referenz)
50	200	5	Schwelle 2 (Umsatzverhältnis zur Referenz)
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; text-align: center; width: 10%;">1,5</div> <div>Signifikanzschwelle (Umsatzschwelle zwischen 0 und 100%)</div> <div style="text-align: right;"> <input checked="" type="checkbox"/> Signifikanzschwelle bei geringerem Referenzumsatz! </div> </div>			

Zum Start der Korrekturprozedur machen Sie bitte folgende Angaben:

☐ Korrektur der Umsatzdaten auf Basis der Referenzdaten

☐ Berücksichtigung der Wasserstoffumsätze zur Ermittlung der Korrekturfaktoren

☒ Normierung von Negativ-Umsätzen und Umsätzen unterhalb einer Signifikanzschwelle

☒ Nichtbeachtung von Katalysatoren mit zu großem Umsatzfehler

95

Maximal zulässiges Verhältnis von Fehler zu CO-Umsatz (0 - 100%)

95

Maximal zulässiges Verhältnis von Fehler zu C3H6-Umsatz (0 - 100%)

☒ Individuelle Entscheidung über die Beachtung von Katalysatoren mit Umsätzen über einer definierten Umsatzschwelle

2

Umsatzschwelle (0 - 100% CO) zur individuellen Katalysatorevaluierung

2

Umsatzschwelle (0 - 100% C3H6) zur individuellen Katalysatorevaluierung

Abbildung G.1: Vorgaben zur Zusammenfügung der Messergebnisse einer Generation – Klassifizierung und Bewertung, T₁.

Merging

Zum Start der Zusammenfügung der Bibliotheken machen Sie bitte folgende Angaben:

8

Anzahl zur Verfügung stehender Bibliotheken (Bereich: 1 bis 600)

60

Anzahl Individuen pro Bibliothek (Bereich: N)

49

Anzahl einer Bibliothek zugundeliegender Elemente (Bereich: N)

3

Anzahl möglicher Gehalte (Bereich: N)

Korrektur

Zur Ermittlung der Bewertungsstufen für CO-Umsatz, Propen-Umsatz und Preis

CO	Propen		
101	300	95	Schwelle 5 (Umsatzverhältnis zur Referenz)
80	150	65	Schwelle 4 (Umsatzverhältnis zur Referenz)
60	75	35	Schwelle 3 (Umsatzverhältnis zur Referenz)
40	37	5	Schwelle 2 (Umsatzverhältnis zur Referenz)

1,5

Signifikanzschwelle (Umsatzschwelle zwischen 0 und 100%)

☒

Signifikanzschwelle bei geringerem Referenzumsatz!

Zum Start der Korrekturprozedur machen Sie bitte folgende Angaben:

☐

Korrektur der Umsatzdaten auf Basis der Referenzdaten

☐

Berücksichtigung der Wasserstoffumsätze zur Ermittlung der Korrekturfaktoren

☒

Normierung von Negativ-Umsätzen und Umsätzen unterhalb einer Signifikanzschwelle

☒

Nichtbeachtung von Katalysatoren mit zu großem Umsatzfehler

95

Maximal zulässiges Verhältnis von Fehler zu CO-Umsatz (0 - 100%)

95

Maximal zulässiges Verhältnis von Fehler zu C3H6-Umsatz (0 - 100%)

☒

Individuelle Entscheidung über die Beachtung von Katalysatoren mit Umsätzen über einer definierten Umsatzschwelle

2

Umsatzschwelle (0 - 100% CO) zur individuellen Katalysatorevaluierung

2

Umsatzschwelle (0 - 100% C3H6) zur individuellen Katalysatorevaluierung

Abbildung G.2: Vorgaben zur Zusammenfügung der Messergebnisse einer Generation – Klassifizierung und Bewertung, T_2 .

G.3 B - Anwendung der Fitnessfunktion und Ranking der Katalysatoren

Validierung

Merging/Kontrolle

Ranking

Validierung der zur Verfügung stehenden Daten und Import der für Zusammenfügung und Korrektur getroffenen Angaben:

Anzahl der heranzuziehenden Untersuchungen/Screenings (Bereich: N)

Anzahl zur Verfügung stehender Bibliotheken (Bereich: 1 bis 600)

Anzahl Individuen pro Bibliothek (Bereich: N)

Anzahl einer Bibliothek zugrundeliegender Elemente (Bereich: N)

Anzahl möglicher Gehalte (Bereich: N)

☒ Rahmendaten kompatibel! ☒ Individuenliste kompatibel!

☒ Weiche Rahmendaten kompatibel! ☐ Bewertungsparameter identisch!

☒ Untersuchungsdaten erfolgreich zusammengefügt!

Grundlage des Rankings:

Ein Ranking erfolgt automatisch auf Basis der Bewertungsstufen!

☐ Nein, direktes Ranking auf Basis der Performance

Wahl der Rankingparameter

☒ Berücksichtigung von Katalysatoren mit als ungültig klassifizierten Untersuchungen

Mindestanteil an gültigen Untersuchungen zur Weiterbetrachtung eines Katalysators (0 - 100%)

☒ Berücksichtigung der Katalysatorkosten für differenzierteres Ranking

Bei Additivem oder Multiplikativem Ranking: Preiseinfluss 1 (sehr hoch) - 32.000 (sehr gering)

Wahl der Rankingmethode:

☐ Cluster-Ranking (Quasi Pareto Optimierend)

Ordnen sie den Performanceparametern unterschiedliche Prioritäten zu:

$X(\text{CO}, T1)$ $X(\text{C3H6}, T1)$ $X(\text{CO}, T2)$ $X(\text{C3H6}, T2)$

☐ Multiplikativ

☒ Additiv

☒ Berücksichtigung von Wichtungsfaktoren

Wichtungsfaktoren F: Erwünscht: $F > 0$, Nichtberücksichtigung: $F = 0$, Unerwünscht: $F < 0$

Wichtungsaktor für den CO-Umsatz bei 150°C (Bereich: -R bis R)

Wichtungsaktor für den C3H6-Umsatz bei 150°C (Bereich: -R bis R)

Wichtungsaktor für den CO-Umsatz bei höheren Temperaturen (Bereich: -R bis R)

Wichtungsaktor für den C3H6-Umsatz bei höheren Temperaturen (Bereich: -R bis R)

Abbildung G.3: Anwendung der Fitnessfunktion – Zusammenführung der Messreihen zu einem Katalysatorranking.

	1	2	3	4	5	6	7	8
		Laufnummer	Nr.	Kat.	Code	Use	Rank-Kriterium	Preiswertung
Sortieren		1	82	Mg0,2Pt1,6	2784839	1,0	87,5000	16000,00
		2	64	Pt1,6Rh0,2	2777987	1,0	87,5000	17000,00
		3	257	Pt1,6Pd0,8	2784602	1,0	86,5000	16800,00
Desortieren		4	21	Pt1,6Hf0,2	2775635	1,0	84,0000	16020,00
		5	230	Pd0,8Mn0,2Pt0,8	2776662	1,0	82,5000	8800,00
		6	234	Pd0,2Pt1	2777642	1,0	82,5000	10200,00
Laufnummern		7	169	Pt0,8Tm0,8	3028916	1,0	76,5000	8800,00
		8	141	Pr0,2Pt1	2777643	1,0	76,5000	10002,00
		9	398	Pd0,8Pt0,8V0,2	2006970	1,0	75,0000	8802,00
Export		10	407	W0,8Pd0,8Pt0,8	2784616	1,0	75,0000	8808,00
		11	325	Yb0,2Pd0,8Pt0,8	2784569	1,0	75,0000	8820,00
		12	360	Pd1Pt0,8	1682835	1,0	75,0000	9000,00
		13	97	Pt1,6Sc0,2	1834100	1,0	75,0000	18000,00
		14	250	Pd1,6Pt0,8	2784600	1,0	74,0000	9600,00
		15	150	Pt1Pr0,8	2756084	1,0	74,0000	10008,00
		16	251	Pt1Pd0,8	2734475	1,0	74,0000	10800,00
		17	22	Pt1,6Mn0,2	2776664	1,0	74,0000	16000,00
		18	284	W0,8Pt1,6	2784910	1,0	74,0000	16008,00
		19	323	Ag0,8Sm0,8Pd0,8	2742530	1,0	72,8750	960,00
		20	322	Pd0,8Pt0,2Yb0,2	2064594	1,0	72,7917	2820,00
		21	351	Ag0,8Cs0,8Pd0,8	2739443	1,0	72,5833	1680,00
		22	403	Pd0,8W0,8Pt0,8	2786952	1,0	72,5000	8808,00
		23	346	Pd0,2Pt1	1726004	1,0	72,5000	10200,00
		24	343	Pd0,8Sc0,8Pt0,8	2785629	1,0	72,5000	16800,00
		25	267	Bi0,2Pt0,2Pd0,8	2734400	1,0	71,7917	2802,00
		26	305	Pd0,8Pt0,2Sr0,8	2950563	1,0	71,7917	2880,00
		27	321	Ag0,8Eu0,8Pd0,8	2738855	1,0	71,5833	1680,00
		28	236	Lu0,8Pd0,8Zn0,2	2093105	1,0	71,5000	4800,00
		29	291	Lu0,8Pt0,2Pd0,8	2734466	1,0	71,5000	6800,00
		30	93	Pr0,2Pt0,8Mg0,2	1553133	1,0	71,5000	8002,00
		31	289	Mn0,8Pd0,8Pt0,8	2784595	1,0	71,5000	8801,00
		32	273	Er0,8Pt0,8Pd0,8	2741658	1,0	71,5000	8880,00
		33	285	Pt0,8Sm0,8Pd0,8	2742560	1,0	71,5000	8880,00
		34	336	Pt0,8Pd1,6	2741384	1,0	71,5000	9600,00
		35	245	Pt0,8Rh0,2Pd0,8	2734769	1,0	71,5000	9800,00
		36	103	Pt1Hf0,2	1716794	1,0	71,5000	10020,00
		37	133	Pt1Y0,8	3101828	1,0	71,5000	10080,00
		38	57	Eu0,8Pt1	2777674	1,0	71,5000	10800,00
		39	176	Pt1Rh0,2	1762070	1,0	71,5000	11000,00
		40	254	Pt1,6Mo0,8	2784014	1,0	71,5000	16008,00
		41	362	Pd0,8Pt0,2In0,2	1459542	1,0	70,2917	2900,00
		42	235	Cu0,2Pt0,8Pd0,8	2741607	1,0	70,0000	8800,00
		43	373	Pt0,8Tm0,8Pd0,8	2743442	1,0	70,0000	9600,00
		44	76	Pt0,8Zn0,2	2093318	1,0	69,0000	8000,00
		45	182	Pt0,8Nd0,2	1639523	1,0	69,0000	8002,00
		46	186	La0,2Pt0,8	83712	1,0	69,0000	8002,00
		47	419	Mo0,2Pt0,8Ti0,2	1963699	1,0	69,0000	8004,00
		48	214	V0,8Pt0,8	1034580	1,0	69,0000	8008,00
		49	392	Mo0,2W0,8Pt0,8	2786899	1,0	69,0000	8010,00
		50	326	Mo0,2Hf0,2Pt0,8	2775580	1,0	69,0000	8022,00
		51	37	Pt0,8Gd0,2Yb0,2	2062244	1,0	69,0000	8040,00
		52	53	Yb0,8Pt0,8	2787144	1,0	69,0000	8080,00
		53	59	Cu0,2Pt0,8Dy0,8	2331036	1,0	69,0000	8080,00

Abbildung G.4: Ranking/Sortierung – Erstellung eines globalen Rankings über alle verfügbaren Datensätze.

G.4 C - Selektion

G.4.1 Eingabemaske

Parameterimport

Parameterimport:

30

Anzahl zur Verfügung stehender Bibliotheken (Bereich: 1 bis 600)

60

Anzahl Individuen pro Bibliothek (Bereich: N)

49

Anzahl einer Bibliothek zugundliegender Elemente (Bereich: N)

3

Anzahl möglicher Gehalte (Bereich: N)

2

Anzahl der heranzuziehenden Untersuchungen/Screenings (Bereich: N)

51

Mindestanteil an gültigen Untersuchungen zur Weiterbetrachtung eines Katalysators (0 - 100%)

30

Bei Additivem oder Multiplikativem Ranking: Preiseinfluss 1 (sehr hoch) - 32.000 (sehr gering)

Rankingmethode:

Additiv

10

Wichtungsaktor für den CO-Umsatz bei 150°C (Bereich: -R bis R)

2,5

Wichtungsaktor für den C3H6-Umsatz bei 150°C (Bereich: -R bis R)

5

Wichtungsaktor für den CO-Umsatz bei höheren Temperaturen (Bereich: -R bis R)

1

Wichtungsaktor für den C3H6-Umsatz bei höheren Temperaturen (Bereich: -R bis R)

Selektion

Selektionsmethodik:

Größe der Selektionspopulation:

120

Individuen der Elterngeneration

ODER

6,652

 % der Elterngeneration

☒ Elitismus: Garantierte Berücksichtigung der besten ...

7

Individuen der Elterngeneration

ODER

0,3880

 % der Elterngeneration

Gesicherte minimale Häufigkeit der Auswahl eines Elite-Individuums für die Elitepopulation:

☒ Einmalig

☐ Leistungsorientiert

☐ N-malig

0

Anteil der Elite an der Selektionspopulation (0-100%)

1

Auswahlnummer N

Resultierende Individuen der Elitepopulation:

7

Wahl der Rankingmethode:

Zuweisung

0

% Wheel-Selektion

100

% Ranking-Selektion*

0

% Tournament-Selektion**

0

% Threshold-Selektion***

*Ranking-Selektion:

1000

Maximaler Auswahleinfluss (0-10000)

500

Minimaler Auswahleinfluss (0-10000)

1070

Erste Individuenposition mit minimaler Auswahlwahrscheinlichkeit (2-60000)

Inkrement

8,878505

**Tournament-Selektion:

4

Anzahl Kombattanten (2-60000)

Schwächung

100

Schwächung: Wahrscheinlichkeit der Neuauswahl bereits selektierter Kombattanten

100

Niederlage: Wahrscheinlichkeit der Neuauswahl unterlegener Kombattanten (0-100%)

100

Sieg: Wahrscheinlichkeit der Neuauswahl überlegener Kombattanten (0-100%)

***Threshold-Selektion:

100

Schwellenposition innerhalb des Rankings (2-60000)

95

Minderung der Auswahlwahrscheinlichkeit unterhalb der Schwelle (0-100%)

Abbildung G.5: Vorgaben zur Selektion einer Folgegeneration.

318

G.4 C - Selektion

G.4.2 Weitere anwendbare Selektionsoperatoren

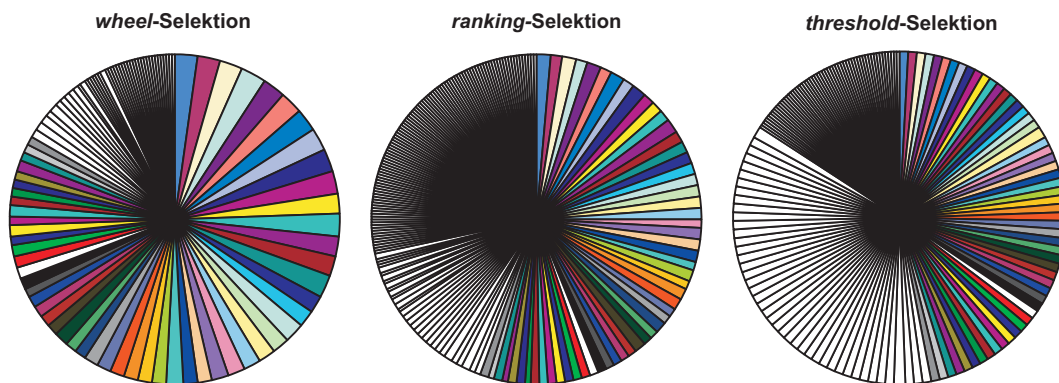


Abbildung G.6: „Glücks räder“: Auswahlwahrscheinlichkeiten der anwendbaren Selektionsmodi, P202G1.

Analog den in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Methoden werden für die *wheel*-Selektion Auswahlwahrscheinlichkeiten proportional ihrer Güte beziehungsweise des Werts für RKXP berechnet. Katalysatoren mit einem RKXP von null stehen der Auswahl nicht zur Verfügung. Die Auswahl basiert analog dem *ranking*-Selektionsmodus über einen Pool an Zufallszahlen. (Zum Vergleich der „Glücksräder“ siehe Abbildung G.6.)

Für die *tournament*-Selektion erfolgt eine zufällige Auswahl miteinander zu vergleichender Individuen ebenfalls über einen Zufallszahlenpool (Zahlen von Rankingposition #1 bis zum Wert der aktuellen Datensatzgröße). Der Katalysator dieser Auswahl, welcher den höchsten Wert für RKXP besitzt, wird in die Selektionspopulation übernommen. Die Anzahl an Kombattanten eines Vergleichs ist vorzugeben. Zudem ist implementiert, inwiefern diese erneut ausgewählt werden können. So ist es möglich, ihre Auswahl durch eine Verringerung ihrer Auswahlwahrscheinlichkeit (Abgleich eines Wahrscheinlichkeitswertes mit Werten eines weiteren Zufallszahlenpools, Werte von 0 bis 100 000) zu minimieren. Alternativ können Siegern und Verlierern eines Vergleichs höhere oder niedrigere Auswahlwahrscheinlichkeiten zugewiesen werden, um – etwa im biologischen Vergleich – eine Stärkung oder Schwächung der Individuen zu erzielen.

Der realisierten *threshold*-Selektion ist eine Position des Rankings zuzuweisen, unterhalb der die Auswahlwahrscheinlichkeit um einen definierten Prozentsatz reduziert wird. Katalysatoren oberhalb wie unterhalb der Schwelle besitzen untereinander dementsprechend identische Auswahlwahrscheinlichkeiten.

Auch hier erfolgt die Auswahl analog dem *ranking*-Selektionsmodus. (Zum Vergleich der „Glücksräder“ siehe Abbildung G.6.)

G.5 D - Genetische Operatoren

Parameterimport

Genetischer Operator

Parameterimport:

30	Anzahl zur Verfügung stehender Bibliotheken (Bereich: 1 bis 600)
60	Anzahl Individuen pro Bibliothek (Bereich: N)
49	Anzahl einer Bibliothek zugundeliegender Elemente (Bereich: N)
3	Anzahl möglicher Gehalte (Bereich: N)

2	Anzahl der heranzuziehenden Untersuchungen/Screenings (Bereich: N)
51	Mindestanteil an gültigen Untersuchungen zur Weiterbetrachtung eines Katalysators (0 - 100%)
30	Bei Additivem oder Multiplikativem Ranking: Preiseinfluss 1 (sehr hoch) - 32.000 (sehr gering)
Rankingmethode: Additiv	
10	Wichtungsaktor für den CO-Umsatz bei 150°C (Bereich: -R bis R)
2,5	Wichtungsaktor für den C3H6-Umsatz bei 150°C (Bereich: -R bis R)
5	Wichtungsaktor für den CO-Umsatz bei höheren Temperaturen (Bereich: -R bis R)
1	Wichtungsaktor für den C3H6-Umsatz bei höheren Temperaturen (Bereich: -R bis R)

120	Selektionspopulation	
7	Eliteränge	weitere Informationen können dem Tabellenblatt 'SP' entnommen werden.
7	Eliteindividuen	
0	Anteil Wheel-Selektion	
100	Anteil Ranking-Selektion	
0	Anteil Tournament-Selektion	
0	Anteil Threshold-Selektion	

Diversifizierung:

☒ Neuauswahl bei bereits erfolgter Untersuchung
 Erneute Aufnahme unterhalb dem Mindestanteil gültiger Untersuchungen: 100

☒ Unterschiedliche Sequenzen gleicher Katalysatorkompositionen bei Mehrfachpräparationen zulassen

☒ Neuauswahl bei doppelter Auswahl

Operatorenwahl:

Größe der Filial generation:

240 Individuen der Filialgeneration

ENTSPRICHT: 13,304 % der Elterngeneration ENTSpricht: 200 % der Selektionspopulation

Abbildung G.7: Anwendung Genetischer Operatoren – Generierung der Folgegeneration #1.

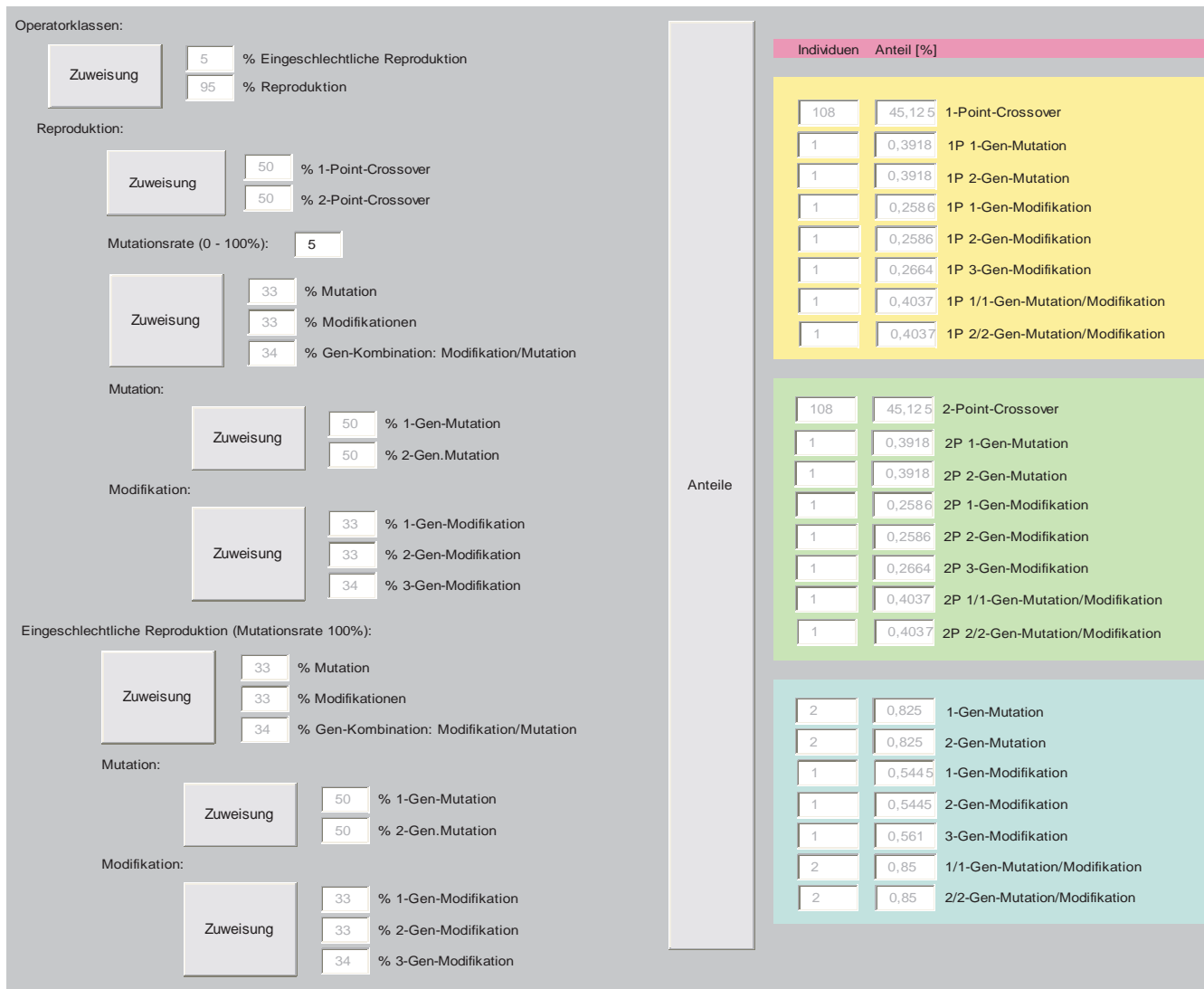


Abbildung G.8: Anwendung Genetischer Operatoren – Generierung der Folgegeneration #2.

G.6 G - Erstellung der Präparationsvorgaben

G.6.1 Generierung der Präparationsskripte

Sorting				Populationsgröße: 240												
Monolithpräparation:				#	Sorting	Random	1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe	1.Metall Gehaltsstufe	2.Metall Gehaltsstufe	3.Metall Gehaltsstufe	Metall 1 #	Metall 2 #	Metall 3 #	
1	1	Pt 0,8	Al 0,8 Sc 0,2	1	1829837	1829837	128	99	84	2	2	2	1	31	2	36
1	2	Zr 0,8	Tb 0,2 Ru 0,2	1	1785167	1785167	146	89	82	2	1	0	1	49	41	34
1	3	Pr 0,2	Sr 0,2	1	1881531	1881531	78	10	87	1	0	1	1	30	11	39
1	4	Hf 0,2		1	614637	614637	30	65	28	0	1	0	1	31	17	29
1	5	Rh 0,8	Ni 0,2 Pt 0,8	1	2777254	2777254	130	76	128	2	1	2	2	33	28	31
1	6	Ho 0,8	Fe 0,2	1	441262	441262	115	61	20	2	1	0	1	18	13	21
1	7	Ga 0,8	Mn 0,8	1	666168	666168	111	121	30	2	2	0	0	14	24	31
1	8	Hf 0,8	Pt 0,8	1	667200	667200	114	128	30	2	2	0	0	17	31	31
1	9	Pt 0,8	Gd 0,2 Fe 0,8	1	2386379	2386379	128	63	110	2	1	2	31	15	13	
1	10	Ir 0,2		1	1470457	1470457	16	7	68	0	0	0	1	17	8	20
1	11	Bi 0,2	Pt 0,2 Yb 0,2	1	2064521	2064521	53	79	95	1	1	1	1	5	31	47
1	12	Zn 0,8	Pt 0,2 Y 0,8	1	3101845	3101845	145	79	143	2	1	2	48	31	46	
1	13	Pt 1	Ru 0,2	1	1783679	1783679	128	79	82	2	1	1	31	31	34	
1	14	Yb 0,8	Rh 0,8 Sr 0,8	1	2958078	2958078	144	130	136	2	2	2	47	33	39	
1	15	Mn 0,8	Hf 0,2 Pt 0,8	1	2775628	2775628	121	65	128	2	1	2	24	17	31	
1	16	Zn 0,8	Rh 0,4	1	1762381	1762381	145	81	81	2	1	1	48	33	33	
1	17	Ag 0,8	Pt 0,2 Ru 0,2	1	1783649	1783649	98	79	82	2	1	1	1	31	34	
1	18	Pr 0,8	Pt 0,2	1	1708708	1708708	127	10	79	2	0	1	30	11	31	
1	19	Hf 0,2	Sr 0,2	1	1889557	1889557	19	65	87	0	1	1	20	17	39	
1	20	Pt 1,6	Dy 0,8	1	2331107	2331107	128	128	107	2	2	2	31	31	10	
1	21	Sm 0,8	Pt 0,4	1	1718858	1718858	134	79	79	2	1	1	37	31	31	
1	22	Mg 0,2	Mn 0,2 Pt 0,8	1	2776607	2776607	71	72	128	1	1	2	23	24	31	
1	23	Co 0,8	Gd 0,2 Ba 0,8	1	2191875	2191875	105	63	101	2	1	2	8	15	4	
1	24	Pd 0,4		1	1669115	1669115	77	35	77	1	0	1	29	36	29	
1	25	Rh 0,8	Hf 0,2	1	657955	657955	130	65	30	2	1	0	33	17	31	
1	26	Ru 1	La 0,8	1	1789415	1789415	131	118	82	2	2	1	34	21	34	
1	27	Pt 0,4		1	919270	919270	79	79	42	1	1	0	31	31	43	
1	28	Pt 2,4		1	2784896	2784896	128	128	128	2	2	2	31	31	31	
1	29	Ag 0,8	Rh 0,8 Ru 0,8	1	2849987	2849987	98	130	131	2	2	2	1	33	34	
1	30	Yb 0,8	Bi 0,2 Ag 0,8	1	2125617	2125617	144	53	98	2	1	2	47	5	1	
1	31	Rh 1,6	Nd 0,8	1	2698756	2698756	130	130	124	2	2	2	33	33	27	
1	32	Rh 0,8	Tb 0,2 Pt 0,8	1	2779165	2779165	130	89	128	2	1	2	33	41	31	
1	33	Ga 0,2	Hf 0,2 Pt 0,2	1	1716728	1716728	62	65	79	1	1	1	14	17	31	
1	34	Yb 0,2	Hf 0,2 Bi 0,2	1	1154927	1154927	95	65	53	1	1	1	47	17	5	
1	35	Pt 1,8		1	2784847	2784847	79	128	128	1	2	2	31	31	31	
1	36	Ir 0,2	Yb 0,8 Pt 0,8	1	2787188	2787188	68	144	128	1	2	2	20	47	31	
1	37	Sm 0,8	Rh 0,2	1	1770048	1770048	21	134	81	0	2	1	22	37	33	
1	38	Yb 0,2	Hf 0,2 Pt 0,8	1	2775602	2775602	95	65	128	1	1	2	47	17	31	
1	39	Rh 0,8	Hf 0,2 Ag 0,2	1	1068526	1068526	130	65	49	2	1	1	33	17	1	
1	40	Yb 0,8	Rh 0,8 Pt 0,8	1	2785206	2785206	144	130	128	2	2	2	47	33	31	
1	41	Ag 0,8	Eu 0,8 Pt 0,8	1	2782073	2782073	98	109	128	2	2	2	1	12	31	
1	42	Ga 0,2	Bi 0,2 Ag 0,8	1	2125535	2125535	62	53	98	1	1	2	14	5	1	
1	43	Ag 0,8	Lu 0,8 Pt 0,2	1	1724702	1724702	98	119	79	2	2	1	1	22	31	
1	44	Mn 0,8	Pt 0,8 Ir 0,2	1	1488349	1488349	121	128	68	2	2	1	24	31	20	
1	45	Pr 0,2	Pt 0,8	1	2766912	2766912	78	6	128	1	0	2	30	7	31	
1	46	Ga 0,2	Lu 0,8	1	449735	449735	62	119	20	1	2	0	14	22	21	
1	47	Rh 0,8	Pt 0,2 Mn 0,2	1	1567591	1567591	130	79	72	2	1	1	33	31	24	
1	48	Ag 0,8	Hf 0,2 Ru 0,2	1	1781591	1781591	98	65	82	2	1	1	1	17	34	
1	49	Pr 0,2	Pt 0,2 Rh 0,8	1	2820861	2820861	78	79	130	1	1	2	30	31	33	
1	50	Ir 0,2	Pt 0,2 Dy 0,8	1	2323844	2323844	68	79	107	1	1	2	20	31	10	
1	51	Co 0,8	Pt 1,6	1	2784873	2784873	105	128	128	2	2	2	8	31	31	
1	52	Pt 0,4	Sr 0,8	1	2950516	2950516	79	79	136	1	1	2	31	31	39	
1	53	Pt 0,8	Hf 0,2 Sr 0,2	1	1889666	1889666	128	65	87	2	1	1	31	17	39	
1	54	Pr 0,8	Pt 0,8	1	2767549	2767549	127	10	128	2	0	2	30	11	31	
1	55	La 0,8	Pt 0,8 Ir 0,2	1	1488346	1488346	118	128	68	2	2	1	21	31	20	
1	56	Pr 0,2	Rh 0,2	1	1751289	1751289	78	6	81	1	0	1	30	7	33	
1	57	Pt 0,8	Sm 0,8 Mg 0,2	1	1554065	1554065	128	134	71	2	2	1	31	37	23	
1	58	Sb 0,2	Pt 0,8	1	2778175	2778175	22	83	128	0	1	2	23	35	31	
1	59	Zn 0,8	Rh 0,2 Pt 0,8	1	2778004	2778004	145	81	128	2	1	2	48	33	31	
1	60	Sn 0,8	Pt 0,2	1	206229	206229	135	79	9	2	1	0	38	31	10	
2	1	Sc 0,8	Ru 0,8	1	2836351	2836351	133	37	131	2	0	2	36	38	34	
2	2	Yb 0,8	Rh 0,8 Pt 0,2	1	1726365	1726365	144	130	79	2	2	2	1	47	33	31
2	3	Pt 0,8		1	926416	926416	22	128	42	0	2	0	23	31	43	

Abbildung G.9: Sortierung der zu präparierenden Katalysatoren.

Porenvolumen Träger [ml/g]				0,5 zu dosierendes Volumen [µl]		300		Summe Lösungen berechnen			Robot Rezept erstellen																
zu mischendes Volumen [µl]				700																							
Monolithstart				181																							
Monolithende				240																							
Monolithpräparation:																											
#		Random		1.Stufe	2.Stufe	3.Stufe	1.Metall Gehaltsstufe	2.Metall Gehaltsstufe	3.Metall Gehaltsstufe	Metall 1 #	Metall 2 #	Metall 3 #	Gehalt [%wt]	Element #	Gehalt [%wt]	Element #	Gehalt [%wt]	Element #	Katalysatoren E [%wt]	E [%wt]	E [%wt]	E [%wt]					
1	Pt 0,8	Al 0,8	Sc 0,2		1829837	128	99	84	2	2	1	31	2	36	0,8	31	0,8	2	0,2	36	31	0,8	2	0,8	36	0,2	
2	Zr 0,8	Tb 0,2	Ru 0,2		1785167	146	89	82	2	1	1	49	41	34	0,8	49	0,2	41	0,2	34	49	0,8	41	0,2	34	0,2	
3	Pr 0,2	Sr 0,2			1881531	78	10	87	1	0	1	30	11	39	0,2	30	0	11	0,2	39	30	0,2	39	0,2	0	0	
4	Hf 0,2				614637	30	65	28	0	1	0	31	17	29	0	31	0,2	17	0	29	17	0,2	0	0	0	0	
5	Rh 0,8	Ni 0,2	Pt 0,8		2777254	130	76	128	2	1	2	33	28	31	0,8	33	0,2	28	0,8	31	33	0,8	28	0,2	31	0,8	
6	Ho 0,8	Fe 0,2			441262	115	61	20	2	1	0	18	13	21	0,8	18	0,2	13	0	21	18	0,8	13	0,2	21	0	
7	Ga 0,8	Mn 0,8			666168	111	121	30	2	2	0	14	24	31	0,8	14	0,8	24	0	31	14	0,8	24	0,8	0	0	
8	Hf 0,8	Pt 0,8			667200	114	128	30	2	2	0	17	31	31	0,8	17	0,8	31	0	31	17	0,8	31	0,8	0	0	
9	Pt 0,8	Gd 0,2	Fe 0,8		2386379	128	63	110	2	1	2	31	15	13	0,8	31	0,2	15	0,8	13	31	0,8	15	0,2	13	0,8	
10	Ir 0,2				1470457	16	7	68	0	0	1	17	8	20	0	17	0	8	0,2	20	20	0,2	0	0	0	0	
11	Bi 0,2	Pt 0,2	Yb 0,2		2064521	53	79	95	1	1	1	5	31	47	0,2	5	0,2	31	0,2	47	5	0,2	31	0,2	47	0,2	
12	Zn 0,8	Pt 0,2	Y 0,8		3101845	145	79	143	2	1	2	48	31	46	0,8	48	0,2	31	0,8	46	48	0,8	31	0,2	46	0,8	
13	Pt 1	Ru 0,2			1783679	128	79	82	2	1	1	31	31	34	0,8	31	0,2	31	0,2	34	31	1	34	0,2	0	0	
14	Yb 0,8	Rh 0,8	Sr 0,8		2958078	144	130	136	2	2	2	47	33	39	0,8	47	0,8	33	0,8	39	47	0,8	33	0,8	39	0,8	
15	Mn 0,8	Hf 0,2	Pt 0,8		2775628	121	65	128	2	1	2	24	17	31	0,8	24	0,2	17	0,8	31	24	0,8	17	0,2	31	0,8	
16	Zn 0,8	Rh 0,4			1762381	145	81	81	2	1	1	48	33	33	0,8	48	0,2	33	0,2	33	48	0,8	33	0,4	0	0	
17	Ag 0,8	Pt 0,2	Ru 0,2		1783649	98	79	82	2	1	1	1	31	34	0,8	1	0,2	31	0,2	34	1	0,8	31	0,2	34	0,2	
18	Pr 0,8	Pt 0,2			1708708	127	10	79	2	0	1	30	11	31	0,8	30	0	11	0,2	31	30	0,8	31	0,2	0	0	
19	Hf 0,2	Sr 0,2			1889557	19	65	87	0	1	1	20	17	39	0	20	0,2	17	0,2	39	17	0,2	39	0,2	0	0	
20	Pt 1,6	Dy 0,8			2331107	128	128	107	2	2	2	31	31	10	0,8	31	0,8	31	0,8	10	31	1,6	10	0,8	0	0	
21	Sm 0,8	Pt 0,4			1718858	134	79	79	2	1	1	37	31	31	0,8	37	0,2	31	0,2	31	37	0,8	31	0,4	0	0	
22	Mg 0,2	Mn 0,2	Pt 0,8		2776607	71	72	128	1	1	2	23	24	31	0,2	23	0,2	24	0,8	31	23	0,2	24	0,2	31	0,8	
23	Co 0,8	Gd 0,2	Ba 0,8		2191875	105	63	101	2	1	2	8	15	4	0,8	8	0,2	15	0,8	4	8	0,8	15	0,2	4	0,8	
24	Pd 0,4				1669115	77	35	77	1	0	1	29	36	29	0,2	29	0	36	0,2	29	29	0,4	0	0	0	0	
25	Rh 0,8	Hf 0,2			657955	130	65	30	2	1	0	33	17	31	0,8	33	0,2	17	0	31	33	0,8	17	0,2	0	0	
26	Ru 1	La 0,8			1789415	131	118	82	2	2	1	34	21	34	0,8	34	0,8	21	0,2	34	34	1	21	0,8	0	0	
27	Pt 0,4				919270	79	79	42	1	1	0	31	31	43	0,2	31	0,2	31	0	43	31	0,4	0	0	0	0	
28	Pt 2,4				2784896	128	128	128	2	2	2	31	31	31	0,8	31	0,8	31	0,8	31	31	2,4	0	0	0	0	
29	Ag 0,8	Rh 0,8	Ru 0,8		2849987	98	130	131	2	2	2	1	33	34	0,8	1	0,8	33	0,8	34	1	0,8	33	0,8	34	0,8	
30	Yb 0,8	Bi 0,2	Ag 0,8		2125617	144	53	98	2	1	2	47	5	1	0,8	47	0,2	5	0,8	1	47	0,8	5	0,2	1	0,8	
31	Rh 1,6	Nd 0,8			2698756	130	130	124	2	2	2	33	33	27	0,8	33	0,8	33	0,8	27	33	1,6	27	0,8	0	0	
32	Rh 0,8	Tb 0,2	Pt 0,8		2779165	130	89	128	2	1	2	33	41	31	0,8	33	0,2	41	0,8	31	33	0,8	41	0,2	31	0,8	
33	Ga 0,2	Hf 0,2	Pt 0,2		1716728	62	65	79	1	1	1	14	17	31	0,2	14	0,2	17	0,2	31	14	0,2	17	0,2	31	0,2	
34	Yb 0,2	Hf 0,2	Bi 0,2		1154927	95	65	53	1	1	1	47	17	5	0,2	47	0,2	17	0,2	5	47	0,2	17	0,2	5	0,2	
35	Pt 1,8				2784847	79	128	128	1	2	2	31	31	31	0,2	31	0,8	31	0,8	31	31	1,8	0	0	0	0	
36	Ir 0,2	Yb 0,8	Pt 0,8		2787188	68	144	128	1	2	2	20	47	31	0,2	20	0,8	47	0,8	31	20	0,2	47	0,8	31	0,8	
37	Sm 0,8	Rh 0,2			1770048	21	134	81	0	2	1	22	37	33	0	22	0,8	37	0,2	33	37	0,8	33	0,2	0	0	
38	Yb 0,2	Hf 0,2	Pt 0,8		2775602	95	65	128	1	1	2	47	17	31	0,2	47	0,2	17	0,8	31	47	0,2	17	0,2	31	0,8	
39	Rh 0,8	Hf 0,2	Ag 0,2		1068526	130	65	49	2	1	1	33	17	1	0,8	33	0,2	17	0,2	1	33	0,8	17	0,2	1	0,2	
40	Yb 0,8	Rh 0,8	Pt 0,8		2785206	144	130	128	2	2	2	47	33	31	0,8	47	0,8	33	0,8	31	47	0,8	33	0,8	31	0,8	
41	Ag 0,8	Eu 0,8	Pt 0,8		2782073	98	109	128	2	2	2	1	12	31	0,8	1	0,8	12	0,8	31	1	0,8	12	0,8	31	0,8	
42	Ga 0,2	Bi 0,2	Ag 0,8		2125535	62	53	98	1	1	2	14	5	1	0,2	14	0,2	5	0,8	1	14	0,2	5	0,2	1	0,8	
43	Ag 0,8	Lu 0,8	Pt 0,2		1724702	98	119	79	2	2	2	1	1	22	31	0,8	1	0,8	22	0,2	31	1	0,8	22	0,8	31	0,2
44	Mn 0,8	Pt 0,8	Ir 0,2		1488349	121	128	68	2	2	1	24	31	20	0,8	24	0,8	31	0,2	20	24	0,8	31	0,8	20	0,2	
45	Pr 0,2	Pt 0,8			2766912	78	6	128	1	0	2	30	7	31	0,2	30	0	7	0,8	31	30	0,2	31	0,8	0	0	
46	Ga 0,2	Lu 0,8			449735	62	119	20	1	2	0	14	22	21	0,2	14	0,8	22	0	21	14	0,2	22	0,8	0	0	
47	Rh 0,8	Pt 0,2	Mn 0,2		1567591	130	79	72	2	1	1	33	31	24	0,8	33	0,2	31	0,2	24	33	0,8	31	0,2	24	0,2	
48	Ag 0,8	Hf 0,2	Ru 0,2		1781591	98	65	82	2	1	1	1	17	34	0,8	1	0,2	17	0,2	34	1	0,8	17	0,2	34	0,2	
49	Pr 0,2	Pt 0,2	Rh 0,8		2820861	78	79	130	1	1	2	30	31	33	0,2	30	0,2	31	0,8	33	30	0,2	31	0,2	33	0,8	
50	Ir 0,2	Pt 0,2	Dy 0,8		2323844	68	79	107	1	1	2	20	31	10	0,2	20	0,2	31	0,8	10	20	0,2	31	0,2	10	0,8	
51	Co 0,8	Pt 1,6			2784873	105	128	128	2	2	2	8	31	31	0,8	8	0,8	31	0,8	31	8	0,8	31	1,6	0	0	
52	Pt 0,4	Sr 0,8			2950516	79	79	136	1	1	2	31	31	39	0,2	31	0,2	31	0,8	39	31	0,4	39	0,8	0	0	
53	Pt 0,8	Hf 0,2	Sr 0,2		1889666	128	65	87	2	1	1	31	17	39	0,8	31	0,2	17	0,2	39	31	0,8	17	0,2	39	0,2	
54	Pr 0,8	Pt 0,8			2767549	127	10	128	2	0	2	30	11	31	0,8	30	0	11	0,8	31	30	0,8	11	0,8	0	0	
55	La 0,8	Pt 0,8	Ir 0,2		1488346	118	128	68	2	2	1	21	31	20	0,8	21	0,8	31	0,2	20	21	0,8	31	0,8	20	0,2	
56	Pr 0,2	Rh 0,2			1751289	78	6	81	1	0	1	30	7	33	0,2	30	0	7	0,2	33	30	0,2	33	0,2	0	0	
57	Pt 0,8	Sm 0,8	Mg 0,2		1554065	128	134	71	2	2	1	31	37	23	0,8	31	0,8	37	0,2	23	31	0,8	37	0,8	23	0,2	
58	Sb 0,2	Pt 0,8			2778175	22	83	128	0	1	2	23	35	31	0	23	0,2	35	0,8	31	35	0,2	31				

Abbildung G.10: Erstellung der Präparationsskripte.

G.6.2 Ausschnitt eines Präparationsskriptes

Ausschnitt einer automatisch generierten Arbeitsvorschrift:

Volage des Lösemittels:

```
A;Wasser;;;1 l;; 1;;  
D;Plattel;;; 1;; 1;Mischen;;  
A;Wasser;;;1 l;; 176;;  
D;Plattel;;; 2;; 176;Mischen;;  
A;Wasser;;;1 l;; 350;;  
D;Plattel;;; 4;; 350;Mischen;;  
A;Wasser;;;1 l;; 176;;  
D;Plattel;;; 5;; 176;Mischen;;  
A;Wasser;;;1 l;; 176;;  
D;Plattel;;; 6;; 176;Mischen;;  
...
```

Verteilen der *precursor*-Lösungen:

```
W;  
A;Precursor60;;;19;; 58;;  
D;Plattel;;; 15;; 58;Mischen;;  
A;Precursor60;;;19;; 58;;  
D;Plattel;;; 45;; 58;Mischen;;  
W;  
W;  
A;Wasser;;;1 l;; 584;;  
D;Plattel;;; 61;; 584;Mischen;;  
A;Precursor60;;;1;; 116;;  
D;Plattel;;; 61;; 116;Mischen;;  
A;Wasser;;;1 l;; 584;;  
D;Plattel;;; 62;; 584;Mischen;;  
A;Precursor60;;;1;; 116;;  
D;Plattel;;; 62;; 116;Mischen;;  
A;Wasser;;;1 l;; 700;;  
D;Plattel;;; 63;; 700;Mischen;;  
A;Wasser;;;1 l;; 700;;  
D;Plattel;;; 64;; 700;Mischen;;  
W;  
...
```

G.6.3 Ausführung der Präparationsskripte

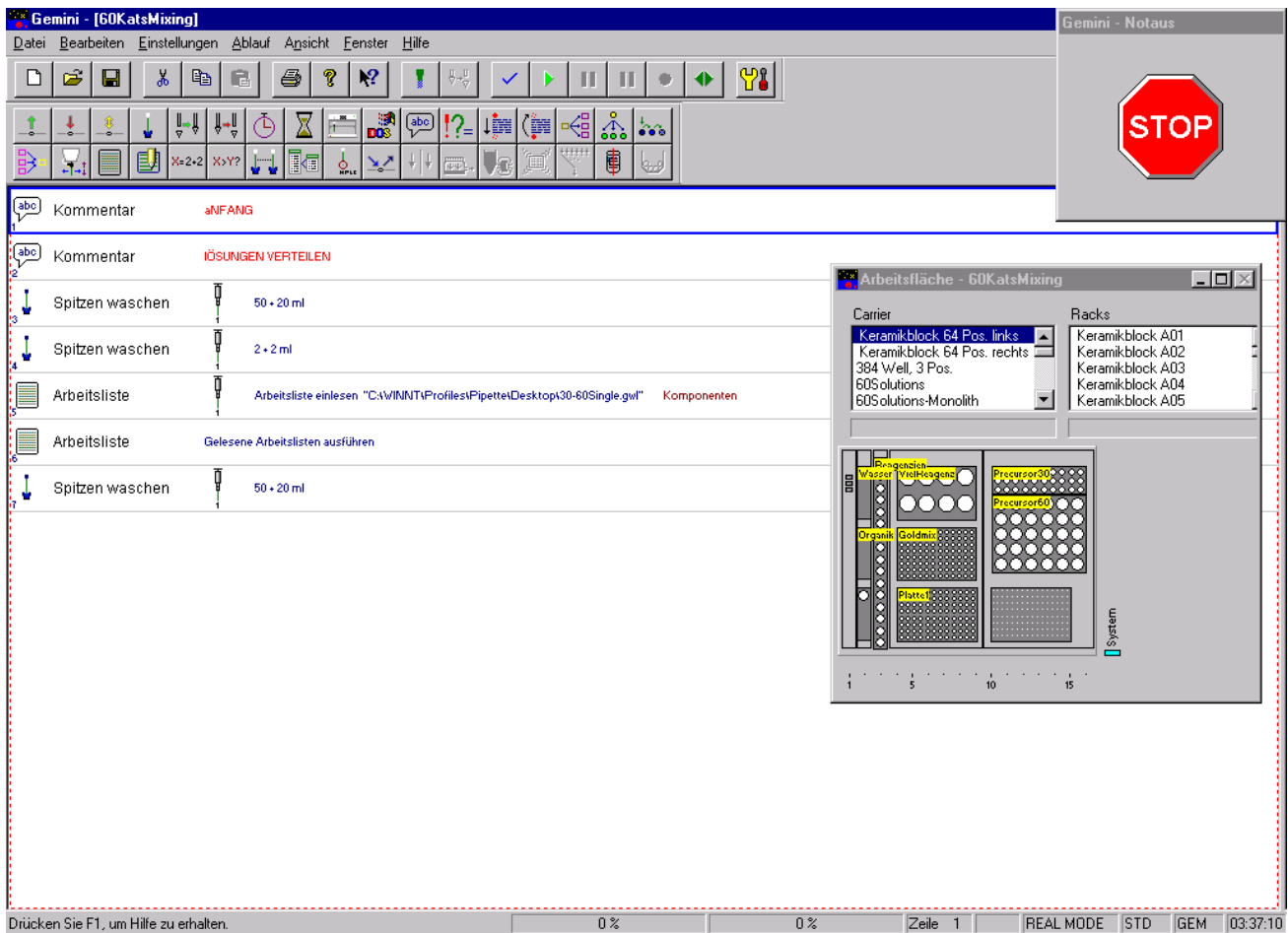


Abbildung G.11: Steuerungssoftware TECAN Gemini 2.0™ – Programm zur Mischung der Imprägnierlösungen.

G.6.4 Erstellung der Bibliotheken

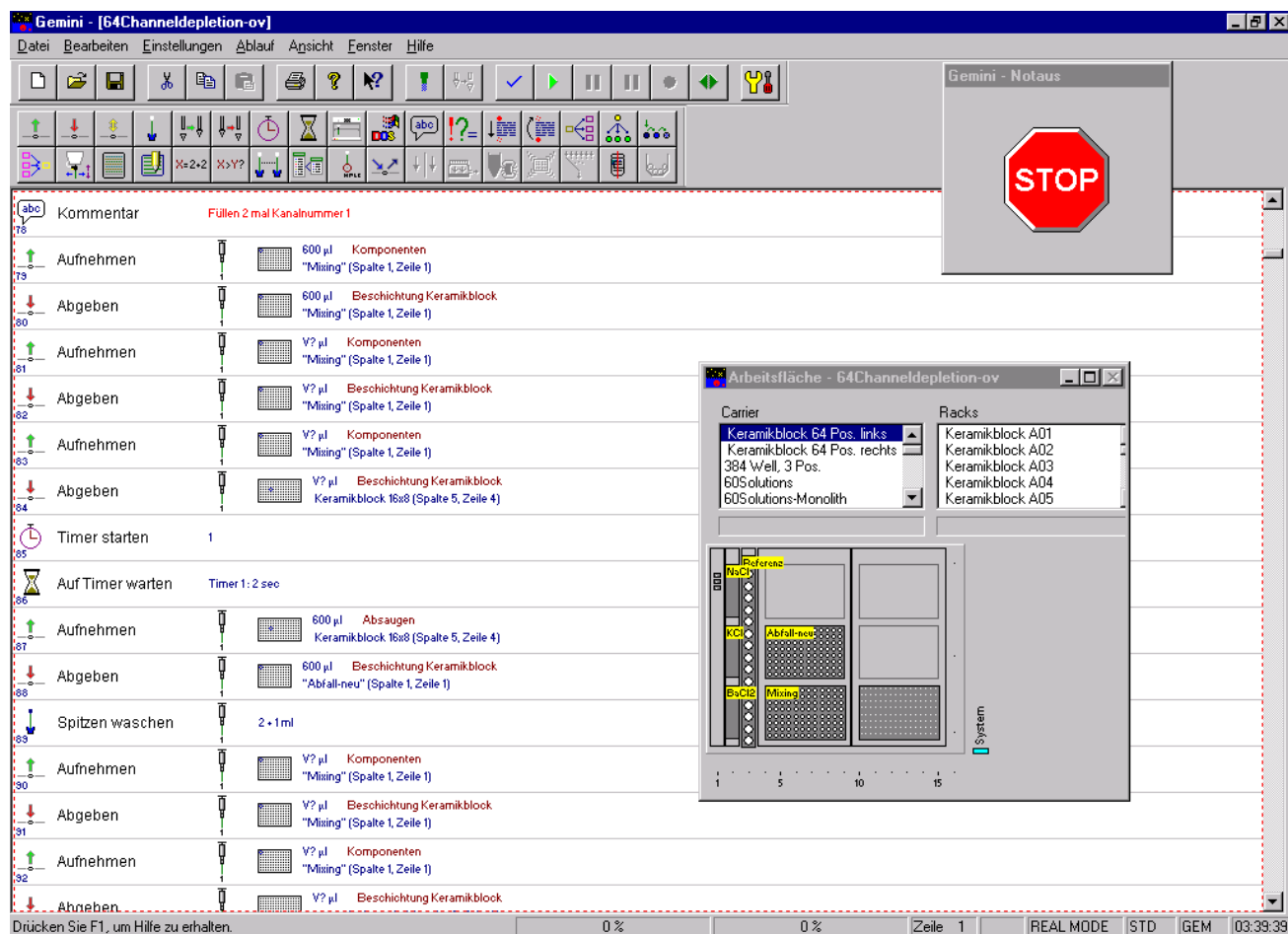


Abbildung G.12: Steuerungssoftware TECAN Gemini 2.0™ – Programm zur Aufgabe und Entfernung der Imprägnierlösungen aus den Monolithkanälen.

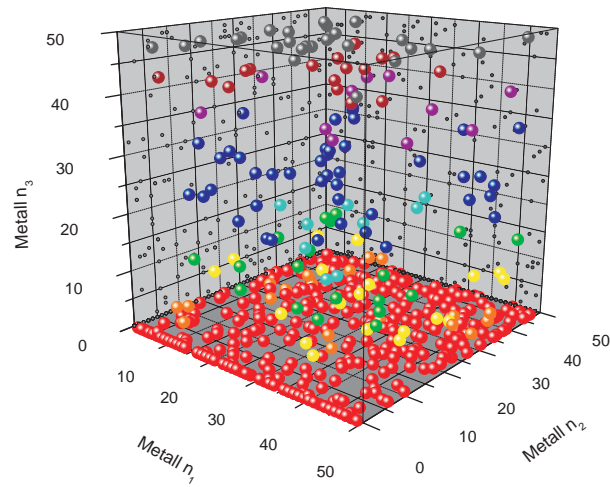
H Ergänzende Informationen zum Verlauf des Optimierungsverfahrens

H.1 Übersicht

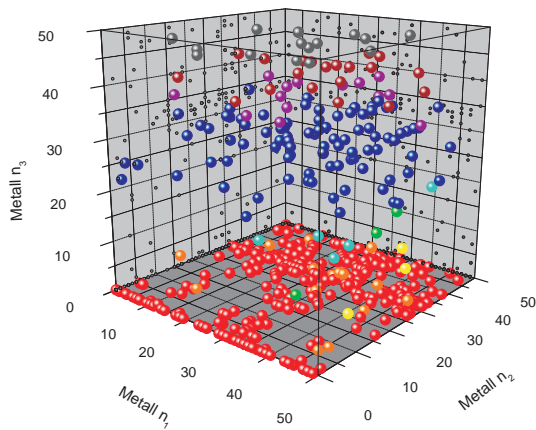
Neben weiteren vereinfachten Visualisierungen der pro Generation untersuchten Suchraumabschnitte (Abschnitt H.2) werden hier die zu ihrer Generierung eingestellten Parameter des GA sowie ihre Anpassungen über das Verfahren aufgelistet (Abschnitt H.3).

Neben einer ergänzenden Darstellung des Einfluss der Zufallszahlenvariation (Abschnitt H.4, Abbildung H.2) gibt abschließend Abbildung H.3 die Gesamtanzahl je aller über das Optimierungsverfahren ausgewählten Elemente wieder.

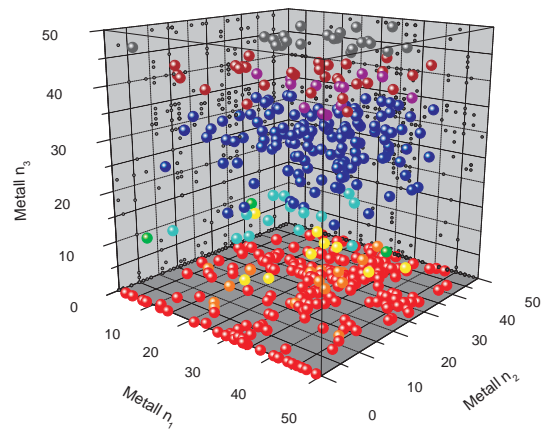
H.2 Suchraumvisualisierungen



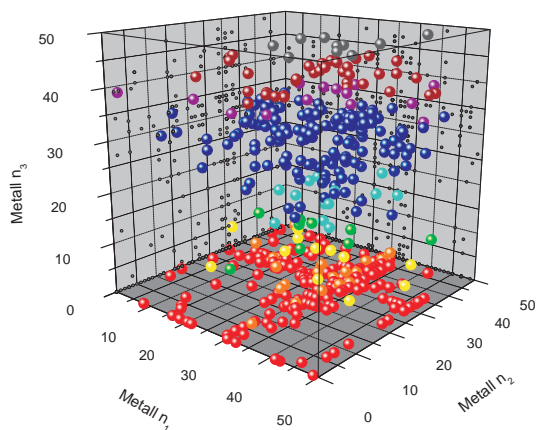
(a) Startpopulation G1



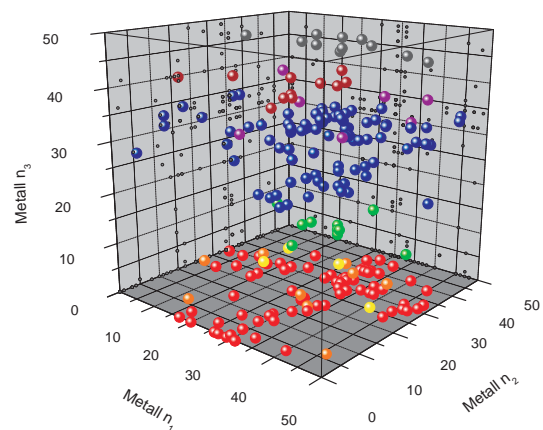
(b) Population G2



(c) Population G3



(d) Population G4



(e) Population G5

Abbildung H.1: Visualisierung der über die Generationen generierten Populationen – vereinfachte Darstellung ohne Berücksichtigung variierender Gehalte.

H.3 Anpassung der Optimierungsparameter

H.3.1 Bewertungsstufen

Tabelle H.1: Einstellung der Bewertungsparameter – Veränderungen zwischen den Generationen G sind fett formatiert.

Bewertung		G1	G1NP/2	G2	G2NP/3	G3/4	G4/5	G5/6	G6
Bibliotheken	[-]	8	1	8	1	8	8	4	2
Systeme je Bibliothek	[-]	60	60	60	60	60	60	60	60
Anzahl möglicher Elemente	[-]	49	49	49	49	49	49	49	49
Anzahl möglicher Gehalte	[-]	3	3	3	3	3	3	3	3
T1									
Schwelle X(CO) $S_{X,KP}5$	[%]	95	95	95	95	95	400	400	400
Schwelle X(CO) $S_{X,KP}4$	[%]	65	65	65	65	65	200	200	200
Schwelle X(CO) $S_{X,KP}3$	[%]	35	35	35	35	35	100	100	100
Schwelle X(CO) $S_{X,KP}2$	[%]	5	5	5	5	5	50	50	50
Schwelle X(HC) $S_{X,KP}5$	[%]	95	95	95	95	95	650	650	650
Schwelle X(HC) $S_{X,KP}4$	[%]	65	65	65	65	65	500	500	500
Schwelle X(HC) $S_{X,KP}3$	[%]	35	35	35	35	35	350	350	350
Schwelle X(HC) $S_{X,KP}2$	[%]	5	5	5	5	5	200	200	200
Schwelle Preis $S_{X,p}5$	[%]	95	95	95	95	95	95	95	95
Schwelle Preis $S_{X,p}4$	[%]	65	65	65	65	65	65	65	65
Schwelle Preis $S_{X,p}3$	[%]	35	35	35	35	35	35	35	35
Schwelle Preis $S_{X,p}2$	[%]	5	5	5	5	5	5	5	5
Signifikanzschwelle $X_{krit,min}$	[%]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
> Bezug auf S1 bei Referenzumsatz < S1		N	N	N	N	N	Y	Y	Y
Umsatzkorrektur mittels Referenzdaten		N	N	N	N	N	N	N	N
> Berücksichtigung der H ₂ -Umsätze		N	N	N	N	N	N	N	N
Normierung von Umsätzen unterhalb S1		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Nichtbeachtung von Kats mit großem F/X		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
> Maximales F/X(CO)	[%]	95	95	95	95	95	95	95	95
> Maximales F/X(HC)	[%]	95	95	95	95	95	95	95	95
> Individuelle Entscheidung: Datenerhalt		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
> > Umsatzzschwelle X(CO)	[%]	2	2	2	2	2	2	2	2
> > Umsatzzschwelle X(HC)	[%]	2	2	2	2	2	2	2	2
T2									
Schwelle X(CO) $S_{X,KP}5$	[%]	95	95	95	95	95	101	101	101
Schwelle X(CO) $S_{X,KP}4$	[%]	65	65	65	65	65	80	80	80
Schwelle X(CO) $S_{X,KP}3$	[%]	35	35	35	35	35	60	60	60
Schwelle X(CO) $S_{X,KP}2$	[%]	5	5	5	5	5	40	40	40
Schwelle X(HC) $S_{X,KP}5$	[%]	95	95	95	95	95	300	300	300
Schwelle X(HC) $S_{X,KP}4$	[%]	65	65	65	65	65	150	150	150
Schwelle X(HC) $S_{X,KP}3$	[%]	35	35	35	35	35	75	75	75
Schwelle X(HC) $S_{X,KP}2$	[%]	5	5	5	5	5	37	37	37
Schwelle Preis $S_{X,p}5$	[%]	95	95	95	95	95	95	95	95
Schwelle Preis $S_{X,p}4$	[%]	65	65	65	65	65	65	65	65
Schwelle Preis $S_{X,p}3$	[%]	35	35	35	35	35	35	35	35
Schwelle Preis $S_{X,p}2$	[%]	5	5	5	5	5	5	5	5
Signifikanzschwelle $X_{krit,min}$	[%]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
> Bezug auf $X_{krit,min}$ bei Referenzumsatz < $X_{krit,min}$		N	N	N	N	N	Y	Y	Y
Umsatzkorrektur mittels Referenzdaten		N	N	N	N	N	N	N	N
> Berücksichtigung der H ₂ -Umsätze		N	N	N	N	N	N	N	N
Normierung von Umsätzen unterhalb S1		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Nichtbeachtung von Kats mit großem F/X		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
> Maximales F/X(CO)	[%]	95	95	95	95	95	95	95	95
> Maximales F/X(HC)	[%]	95	95	95	95	95	95	95	95
> Individuelle Entscheidung: Datenerhalt		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
> > Umsatzzschwelle X(CO)	[%]	2	2	2	2	2	2	2	2
> > Umsatzzschwelle X(HC)	[%]	2	2	2	2	2	2	2	2

H.3.2 Ranking

Tabelle H.2: Einstellung der Rankingparameter – Veränderungen zwischen den Generationen G sind fett formatiert.

Ranking		G1	G1NP/2	G2	G2NP/3	G3/4	G4/5	G5/6	G6
Anzahl heranzuziehender Messungen	[-]	2	2	2	2	2	2	2	2
Ranking auf Umsatzdaten		N	N	N	N	N	N	N	N
Berücksichtigung ungültig klassifizierter Kats		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
> Berücksichtigungsschwelle gültiger Messungen	[%]	50	50	50	50	50	51	51	51
Berücksichtigung Katalysatorkosten		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Preiseinfluss (Additives und Multiplikatives Ranking)	[-]	30	30	30	30	30	30	30	30
> Rankingmethode: Cluster Ranking		N	N	N	N	N	N	N	N
> > Priorität X(CO, T1)	[-]	N	N	N	N	N	N	N	N
> > Priorität X(HC, T1)	[-]	N	N	N	N	N	N	N	N
> > Priorität X(CO, T2)	[-]	N	N	N	N	N	N	N	N
> > Priorität X(HC, T2)	[-]	N	N	N	N	N	N	N	N
> Rankingmethode: Multiplikatives Ranking		N	N	N	N	N	N	N	N
> Rankingmethode: Additives Ranking		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
> > Berücksichtigung von Wichtungsfaktoren		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
> > > Wichtungsfaktor X(CO, T1)	[-]	10	10	10	10	10	10	10	10
> > > Wichtungsfaktor X(HC, T1)	[-]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
> > > Wichtungsfaktor X(CO, T2)	[-]	5	5	5	5	5	5	5	5
> > > Wichtungsfaktor X(HC, T2)	[-]	1	1	1	1	1	1	1	1

Kommentare:

G1 zu G2: Gültigkeitskriterium nachträglich auf null gesetzt!

G2NP zu G3: Gültigkeitskriterium Re-enthaltender Systeme nachträglich auf null gesetzt!

G4 zu G5: Bewertungen aller vorangegangener Gene nach gleichem Bewertungssystem!

Rankingmerger

Sortierkriterium 1	N	*	*	*	*	*	*	*
Sortierkriterium 2	N	**	**	**	**	**	**	**

Kommentare:

* RKXP absteigend

** Preiskriterium, aufsteigend

H.3.3 Selektion

Tabelle H.3: Einstellung der Bewertungsparameter – Veränderungen zwischen den Generationen G sind fett formatiert.

Selektion	G1	G1NP/2	G2	G2NP/3	G3/4	G4/5	G5/6
Größe der Selektionspopulation (Individuen)	[-]	240		240	240	120	
> Größe der Selektionspopulation (Anteil ElternG)	[%]	50		26,756	17,804	6,652	
Elitismus		Y		Y	Y	Y	
> Elitepositionen der ElternG	[-]	5		5	5	7	
> > Eliteanteil der ElternG	[%]	1,0416		0,5574	0,3709	0,388	
> Auswahl der Elite-Individuen: Einmalig		Y		Y	Y	Y	
> Auswahl der Elite-Individuen: N-malig		N		N	N	N	
> > Anzahl Auswahl	[-]	N		N	N	N	
> Auswahl der Elite-Individuen: Leistungsorientiert		N		N	N	N	
> > Anteil Eliteindividuen an Selektionspopulation	[%]	N		N	N	N	
> Resultierende Individuen der Elitepopulation	[%]	5		5	5	5	
Wahl der Selektionsmethode: Anteil <i>wheel</i> -Selektion	[%]	0		0	0	0	
Wahl der Selektionsmethode: Anteil Ranking-Selektion	[%]	100		100	100	100	
> Maximaler Auswahl Einfluss	[-]	1000		1000	1000	1000	
> Minimaler Auswahl Einfluss	[-]	500		500	500	500	
> Individuenposition 1 mit minimaler Auswahlwahrscheinlichkeit	[-]	111		365	724	1070	
> Inkrement	[-]	85,59		26,0274	13,12155	8,878505	
Wahl der Selektionsmethode: Anteil <i>tournament</i> -Selektion	[%]	0		0	0	0	
> Anzahl Kombattanten	[-]	N		N	N	N	
> Schwächung: Wahrscheinlichkeit der Neuauswahl, bereits selektiert	[-]	N		N	N	N	
> Niederlage: Wahrscheinlichkeit der Neuauswahl, unterlegen	[%]	N		N	N	N	
> Sieg: Wahrscheinlichkeit der Neuauswahl, überlegen	[%]	N		N	N	N	
Wahl der Selektionsmethode: Anteil <i>threshold</i> -Selektion	[%]	0		0	0	0	
> Schwellenposition innerhalb des Rankings	[-]	N		N	N	N	
> Minderung Auswahlwahrscheinlichkeit unterhalb der Schwelle	[%]	N		N	N	N	

H.3.4 Genetische Operatoren

Tabelle H.4: Einstellung der Genetischen Operatoren #1 – Veränderungen zwischen den Generationen G sind fett formatiert.

G-Operatoren		G1	G1NP/2	G2	G2NP/3	G3/4	G4/5
Neuauswahl bei bereits erfolgter Untersuchung			Y		Y	Y	Y
> Mindestanteil gültiger Untersuchungen	[%]		50		50	100	100
> Unterschiedliche Sequenzen Zusammensetzungen bei Mehrfachpräparation zulassen			Y		Y	Y	Y
Neuauswahl bei doppelter Auswahl			Y		Y	Y	Y
Größe der FilialG (Individuen)	[-]		480		480	480	240
> Anteil der ElternG	[%]		100		53,512	35,32	13,304
> Anteil der Selektionspopulation	[%]		200		200	200	200
Operatorklassen: Eingeschlechtliche Reproduktion	[%]		5		5	5	5
> Mutationsrate	[%]		100		100	100	100
> > Mutation	[%]		33		33	33	33
> > > 1-Gen-Mutation	[%]		50		50	50	50
> > > 2-Gen-Mutation	[%]		50		50	50	50
> > Modifikation	[%]		33		33	33	33
> > > 1-Gen-Mutation	[%]		33		33	33	33
> > > 2-Gen-Mutation	[%]		33		33	33	33
> > > 3-Gen-Mutation	[%]		34		34	34	34
> > Gen-Kombination: Mutation/Modifikation	[%]		34		34	34	34
Operatorklassen: Reproduktion	[%]		95		95	95	95
> Reproduktion: 1-Point-Crossover	[%]		50		50	50	50
> Reproduktion: 2-Point-Crossover	[%]		50		50	50	50
> Mutationsrate	[%]		15		15	15	5
> > Mutation	[%]		33		33	33	33
> > > 1-Gen-Mutation	[%]		50		50	50	50
> > > 2-Gen-Mutation	[%]		50		50	50	50
> > Modifikation	[%]		33		33	33	33
> > > 1-Gen-Mutation	[%]		33		33	33	33
> > > 2-Gen-Mutation	[%]		33		33	33	33
> > > 3-Gen-Mutation	[%]		34		34	34	34
> > Gen-Kombination: Mutation/Modifikation	[%]		34		34	34	34

Tabelle H.5: Einstellung der Genetischen Operatoren #2 – Veränderungen zwischen den Generationen G sind fett formatiert.

G-Operatoren		G1	G1NP/2	G2	G2NP/3	G3/4	G4/5
1-Point-Crossover	[%]	40,38			40,38	40,38	45,13
1-Point-Crossover		194			194	194	108
1P 1-Gen-Mutation, Anteil	[%]	1,18			1,18	1,18	0,39
1P 1-Gen-Mutation, Individuen	[-]	6			6	6	1
1P 2-Gen-Mutation, Anteil	[%]	1,18			1,18	1,18	0,39
1P 2-Gen-Mutation, Individuen	[-]	6			6	6	1
1P 1-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,78			0,78	0,78	0,26
1P 1-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	4			4	4	1
1P 2-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,78			0,78	0,78	0,26
1P 2-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	4			4	4	1
1P 3-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,80			0,80	0,80	0,27
1P 3-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	4			4	4	1
1P 1/1-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Anteil	[%]	1,21			1,21	1,21	0,40
1P 1/1-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Individuen	[-]	6			6	6	1
1P 2/2-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Anteil	[%]	1,21			1,21	1,21	0,40
1P 2/2-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Individuen	[-]	6			6	6	1
2-Point-Crossover	[%]	40,38			40,38	40,38	45,13
2-Point-Crossoverß	[-]	194			194	194	108
2P 1-Gen-Mutation, Anteil	[%]	1,18			1,18	1,18	0,39
2P 1-Gen-Mutation, Individuen	[-]	6			6	6	1
2P 2-Gen-Mutation, Anteil	[%]	1,18			1,18	1,18	0,39
2P 2-Gen-Mutation, Individuen	[-]	6			6	6	1
2P 1-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,78			0,78	0,78	0,26
2P 1-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	4			4	4	1
2P 2-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,78			0,78	0,78	0,26
2P 2-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	4			4	4	1
2P 3-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,80			0,80	0,80	0,27
2P 3-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	4			4	4	1
2P 1/1-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Anteil	[%]	1,21			1,21	1,21	0,40
2P 1/1-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Individuen	[-]	6			6	6	1
2P 2/2-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Anteil	[%]	1,21			1,21	1,21	0,40
2P 2/2-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Individuen	[-]	6			6	6	1
1-Gen-Mutation, Anteil	[%]	0,83			0,83	0,83	0,83
1-Gen-Mutation, Individuen	[-]	4			4	4	2
2-Gen-Mutation, Anteil	[%]	0,83			0,83	0,83	0,83
2-Gen-Mutation, Individuen	[-]	4			4	4	2
1-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,54			0,54	0,54	0,54
1-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	3			3	3	1
2-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,54			0,54	0,54	0,54
2-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	3			3	3	1
3-Gen-Modifikation, Anteil	[%]	0,56			0,56	0,56	0,56
3-Gen-Modifikation, Individuen	[-]	3			3	3	1
1/1-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Anteil	[%]	0,85			0,85	0,85	0,85
1/1-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Individuen	[-]	4			4	4	2
2/2-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Anteil	[%]	0,85			0,85	0,85	0,85
2/2-Gen-Mutation, Anteil/Modifikation, Individuen	[-]	4			4	4	2

H.4 Einfluss der Zufallszahlen

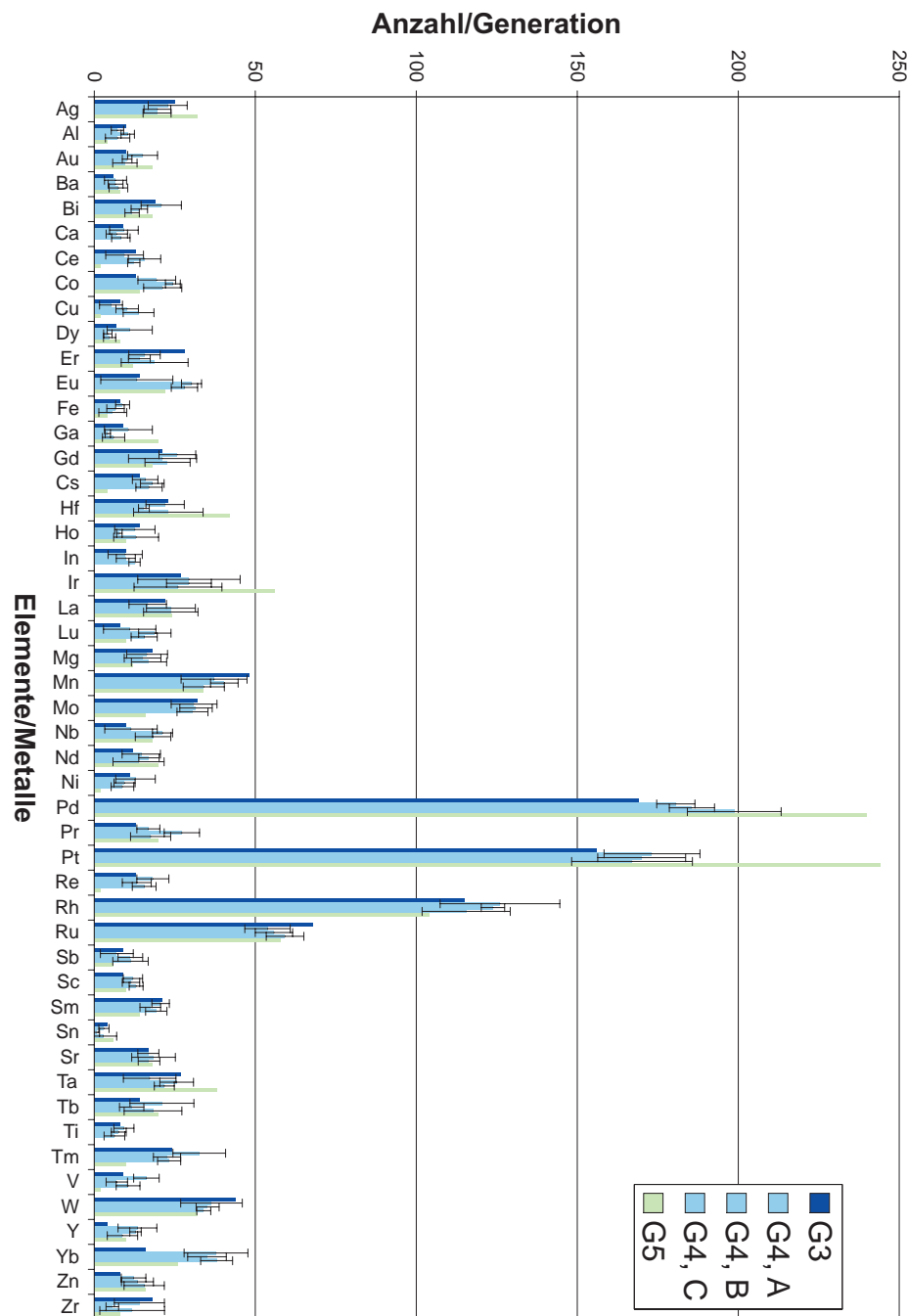


Abbildung H.2: Einfluss der Zufallszahlenpopulation auf die Zusammensetzung der Folgeneration – Beispiel: Generation G4 aus Generation G3 unter Variation der Zufallszahlen der Selektionsoperatoren (A, basierend auf 5 Variationen), der Genetischen Operatoren (B, basierend auf 5 Variationen) sowie beider Populationen (C, basierend auf 4 Variationen).

H.5 Komponentenanalyse

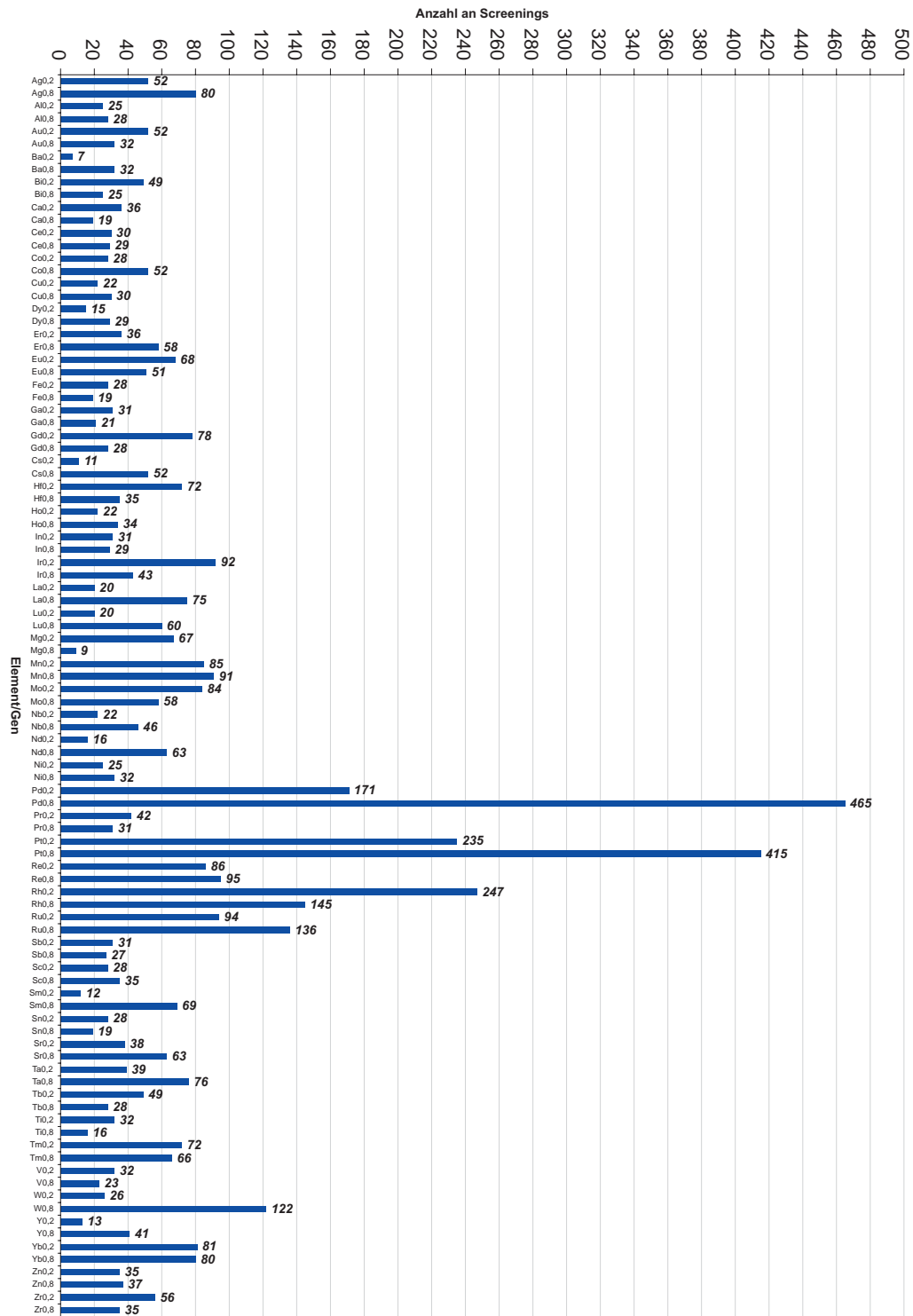


Abbildung H.3: Auswahlhäufigkeiten je Element über die vollständige Studie, G1-G6



I Variablenverzeichnis

Zusammenfassende Übersicht der im
Dokument verwendeten Variablen.

α_T	Mittlerer Längenausdehnungskoeffizient [10^{-6} K^{-1}]
δ_{pf}	Verlustfaktor [-]
ϵ_r	Permittivitätszahl [-]
η	dynamische Viskosität [m Pa s]
λ	Abgaszusammensetzung [-]
λ_T	Wärmeleitfähigkeit [$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
\bar{X}_{KP}	mittlerer Umsatz einer Zielkomponente[%]
ν	kinematische Viskosität [$\text{m}^2 \text{ h}^{-1}$]
ρ	Dichte [g cm^{-3}]
ρ_v	spezifischer Widerstand [Wm]
σ_{KP}	Standardabweichung zu \bar{X}_{KP} [%]
σ_A	Standardabweichung, mittlerer Fehler einer Formulierung [%]
σ_B	Biegefestigkeit [N mm^{-2}]
σ_i	Standardabweichung, allgemein
σ_x	Standardabweichungen gemittelter Katalysatorumsätze, F-Test [%]
A/F	Luft-/Kraftstoff-Verhältnis [%]
B_i	Wichtungsfaktor, <i>fitness</i> -Funktion [-]
BA	maximal Peakfläche (GC), Blindreaktion [-]
$c_{n,i}$	Fällungskodierung [-]
c_p	spezifische Wärmeleitfähigkeit [$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
$D_{p,i}$	Preisschwellen [-]
d_i	Durchmesser [inch, mm, cm]
D_i	Gewichtungsfaktor, allgemein [-]
d_k	Kanalbreite [inch, mm]
D_p	Preiseinfluss, Divisor [-]
d_w	Partikelgröße [μm]
E_d	Durchschlagfestigkeit [kV mm^{-1}]
F	Gesamtzielfunktion allgemein [-]
F/X	Fehler-/Umsatz-Verhältnis [%]
F_{F-Test}	Gesamtzahl an Kombinationen, F-Tests [-]

f_i	Zielfunktion, -kriterium, allgemein [-]
FG_x	Freiheitsgrade, F-Test [-]
G	Generation [-]
G_V	Generation, virtuelles Screening [-]
i	Laufvariable: Komponenten, Gehalte, ... [-]
K	Kanalposition [-]
k	Laufvariable: Zielfunktionen/-kriterien, (maximale) Komponentenzahl [-]
$K_{Preis,KP}$	[\$ / kg]
L_i	Länge [mm, cm, m]
L_k	Monolithlänge [mm]
M	Monolithbibliothek [-]
m_{IST}	Einwaage, Precursor [g]
m_{SOLL}	Einwaagevorgabe, Precursor [g]
N	Gesamtanzahl an Kombinationen [-]
N	Gesamtanzahl, Elemente, Kombinationen [-]
n	Laufvariable: Elemente, Generationen, ... [-]
n_{Kanle}	Kanalnummer [-]
n_C	Zahl unterschiedlicher inkrementeller Zusammensetzungen, allgemein [-]
n_E	Zahl kombinatorischer Elemente, allgemein [-]
N_i	Element, Katalysator [-]
n_i	Komponenten, Katalysatorkodierung [-]
n_r	Kombinationsgröße, allgemein [-]
n_T	Tourniergröße, Selektion [-]
n_x	Anzahl der Messwerte, t-Test [-]
p	Druck [bar, bara]
P	Phase [-]
P_F	Preisgröße, Formulierung [\$ / kg]
PA	Peakfläche (GC) [-]
Pr	Präparationsschritt [-]
PS	Populationsgröße, Generationen [-]
Q	Qualitätsmerkmal, Messung [-]
Q_A	Qualitätsmerkmal, Formulierung [-]
R	Kanalreihe [-]
Re	Reynolds-Zahl [-]
RKX	<i>fitness</i> -/Rankingkriterium, umsatzbasiert [-]
$RKXP$	<i>fitness</i> -/Rankingkriterium, umsatz- und kostenbasiert [-]
S	Kanalspalte [-]

S_{KP}	Selektivität, zu Zielkomponente [-]
S_{RKXP}	Signifikanzintervall, Rankingkriterium [-]
S_g	geometrische Oberfläche pro Monolithvolumen [m^{-1} , $\text{ft}^2 \text{ft}^{-3}$]
S_k	Frontfläche, Wabenkörper [mm^2]
S_k^0	offene Frontfläche, Wabenkörper [mm^2]
S_p	Preisbonus [-]
$S_{X,KP,i}$	Umsatzschwelle, Katalysatorbewertung [-]
$S_{X,P,i}$	Umsatzschwelle, Preisbewertung [-]
t_{t-Test}	Gesamtzahl an Kombinationen, Unterscheidbarkeit, t-Tests [-]
T_i	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$, K]
t_i	Zeit [s, min, h]
t_k	Verweilzeit [h]
TOS	Standzeit [min, h]
V_K	geometrisches Volumen [ml, m^3]
V_{SOLL}	Lösungsvolumenvorgabe, <i>precursor</i> -Lösung [ml]
\dot{V}	Volumenstrom [mln min^{-1} , $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$]
\dot{V}_k	Gasfluss pro Kanal [mln min^{-1} , $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$]
v_k	lineare Gasgeschwindigkeit [m h^{-1}]
VVH	Gasraumgeschwindigkeit [$^{-1}$]
W	Wahrscheinlichkeit [%]
W_s	Auswahlwahrscheinlichkeit, Selektion [%]
w_k	Kanalposition [inch, mm]
X	Gehaltsstufen, Gesamtanzahl [-]
X_0	Anzahl aus X mit $X_i = 0$ [-]
$X_{KP,krit,min}$	Signifikanzschwelle, Minimalumsatz [%]
X_{KP}	Umsatz einer Zielkomponente [%]
X_i	Gehaltsstufe, Katalysator [-]
x_i	Gehaltsstufen, Katalysatorkodierung [-]
X_x	Mittelwerte des Umsatzes für ein Individuum, t-Test [%]
Y_{KP}	Ausbeute, an Zielkomponente [-]
Y_{max}	maximale Ausbeute [%]
z	Zelldichte [cpsi, cm^{-2}]
Z_i	Gesamtanzahl an Katalysator-Möglichkeiten [-]



Danksagung

Für das Gelingen der vorliegenden Arbeit habe ich einer Vielzahl von Personen zu danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Claus für die Betreuung meiner Arbeit, sein hierbei in mich gesetztes Vertrauen und seine Unterstützung über die Promotion hinaus. Neben fachlichen Diskussionen trugen seine Live-Berichterstattung von Konzerten sowie die Ausrichtung seiner Musikanlage entlang unserer Bürowand maßgeblich zu meiner Weiterbildung bei.

Der Umicore AG, Hanau und im speziellen Herrn Dr. Frank-Walter Schütze danke ich für die finanzielle Unterstützung der Dissertation und die freien Bearbeitungsmöglichkeiten.

Weiterhin gilt mein Dank „senior scientist“ Martin Lucas, der nicht nur maßgeblich an der Entwicklung der verwendeten Apparatur sondern mit seinen „goldenen Händen“ ebenfalls an Ihrer Umrüstung und Instandhaltung sowie insbesondere zu Beginn an der Implementierung des Verfahrens beteiligt war.

Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie seine Unterstützung meiner Promotion durch 40l Helium und hervorragende Grillwürstchen.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Claus sowie den umliegenden Arbeitsgruppen danke ich für die angenehme Atmosphäre im und um den Arbeitskreis, die die vergangenen Jahre maßgeblich geprägt und meine Promotion zu einer Zeit gemacht haben, die ich gerne in Erinnerung behalte. Die Arbeitsgruppe Claus zeichnete sich immer durch den offenen Umgang untereinander und die stete Bereitschaft aus, auch jenseits der Kaffeerrunde fachliche und soziokulturelle Themen der lucasschen Leitkultur diskutieren zu können.

Unter den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Claus gilt mein Dank speziell meinen beiden Bürokolleginnen Kerstin Lehnert und Margarete Klimczak. Darüberhinaus danke ich Marcus Bonifer für den IT-Support sowie Armin Brandner für die konstruktiven Tipps in Bezug auf \TeX und die Möglichkeit, diese Zeilen in „charter“ zu setzen.

Zur Bereicherung meines Arbeitsalltages gehörte insbesondere auch die Mitarbeit im „Design-Team“ der Arbeitsgruppe, wobei ich allen voran Jürgen Arras für die Unterstützung bei der Umsetzung jeder noch so abwegigen Idee danke.

Neben der Arbeitsgruppe Busch für die Bereitstellung unseres Büroraums gilt mein Dank den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Clemens-Schöpf-Instituts, genauer der Arbeitsgruppe Reggelin, für die Bereitstellung exotischer Chemikalien und Gerätschaften wie etwa absolutiertem Ethanol und 20 ml Maßkolben.

Unter denen, die zum Gelingen dieser Arbeit auch jenseits von Studium und Promotion beigetragen haben, gilt mein Dank vor allem meinen Eltern, die mich mehr als nur finanziell unterstützten.

Ohne den Einsatz der hier erwähnten Personen würde die vorliegende Niederschrift nicht in dieser Form existieren. Den unmittelbarsten Einfluss hierauf hatte allerdings Nina Zipf. Ihrem Fingerspitzengefühl mit der deutschen Sprache und nicht zuletzt ihrer Geduld, die sie im Verlauf von Promotion und Niederschrift bewiesen hat, gebührt mein mit Abstand größter Dank.
